ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 17 JUILLET 1961.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

M. **Maurice Fontaine** rend compte des travaux du troisième **Symposium d'endocrinologie comparée** qui s'est tenu à Tokyo en juin 1961 et au cours duquel des exposés sur l'endocrinologie de divers groupes zoologiques ont été faits par les Professeurs Benoit, Gallien et Fontaine en ce qui concerne les Vertébrés, par Mme Charniaux-Cotton, les Professeurs Joly et Durchon en ce qui concerne les Invertébrés.

Au sujet de l'Assemblée générale de l'Union internationale des Sciences biologiques tenue à Amsterdam du 12 au 16 juillet, M. **Henri Gaussen** s'exprime en ces termes :

La France avait envoyé 7 délégués et plusieurs ont participé à l'administration de l'U. I. S. B. :

— Au comité exécutif le Professeur Chouard est Vice-Président, le Professeur Ulrich, secrétaire aux publications.

— Dans les divisions, sections et commissions les présidents ou secrétaires généraux français étaient MM. Boureau, Chouard, Gaussen, Latarjet, Motte, de Vilmorin.

En dehors des discussions au sujet des modifications possibles de la structure des Congrès internationaux et colloques (improprement appelés symposiums), l'essentiel a été l'étude d'un projet d'*Année biologique internationale* prenant exemple de l'Année géophysique.

Les problèmes où la coopération internationale est désirable ont fait l'objet de plusieurs exposés (en particulier de M. Chouard sur les « phytotrons »).

La conclusion générale a été que les problèmes à étudier soient ceux dont l'importance est fondamentale pour le mieux-être de l'humanité.

NOTICES NÉCROLOGIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur Georges Guillain, Membre de la Section de Médecine et Chirurgie, par M. **Robert Debré**.

Georges Guillain a succombé le 29 juin dernier. Comme il recommanda qu'il n'y eût aucun discours à ses obsèques, c'est la première fois que sa mémoire est évoquée en public et il est juste que ce soit devant l'Académie des Sciences, à laquelle il était si fier d'appartenir, devant ses confrères auprès de qui il a siégé avec un juste orgueil depuis 1951.

Georges Guillain, petit de taille, mesuré dans ses gestes et sa voix avait une clairvoyance lucide et un jugement assuré. Son abord était courtois et réservé. Ayant horreur de l'emphase, de l'excès, de l'outrance, des démarches trop vives ou simplement trop apparentes de l'esprit et du sentiment, il enfermait en lui-même, avec pudeur, ses affections et ses réprobations. Il craignait les hypothèses hasardées, les théories nébuleuses. Il n'y avait point de brume dans sa pensée. La netteté, la précision étaient recherchées par lui avec l'art le plus patient et par l'effort le plus méticuleux. Il appréciait les hommes à leur juste valeur, puis à ceux qu'il en jugeait dignes, donnait son estime et son amitié et ne les reprenait jamais. Sa vie intime était peuplée par sa famille, serrée autour de lui, — et il voyait croître et se développer avec un œil tendre et observateur ses enfants, ses petits-enfants et ses arrière-petits-enfants —, par le cercle étendu de ses élèves, qu'il jugeait et aimait. Formés à son école, ils sont nombreux parmi les maîtres de la médecine française d'aujourd'hui. Il était entouré d'amis de qualité; avec tristesse il les a vu presque tous disparaître au cours de ces dernières années.

Il appartenait en effet à une belle génération. Jeune interne j'eus le bonheur de la connaître, et j'ai admiré avec ferveur, ce groupe plein d'espoir et d'un bel enthousiasme : Pierre Duval, Léon Bernard, Fernand Bezançon, Marcel Labbé, Charles Laubry, Jean Lhermitte et Georges Guillain lui-même, qui ont donné il y a presque un demi-siècle, à la médecine française, un si vif éclat. Georges Guillain, qui avait beaucoup voyagé et visité non seulement les hôpitaux et les maîtres des grands pays du monde mais les monuments et les musées, gardait vivants ses souvenirs. Dans son logis, il aimait sa bibliothèque, grand liseur, grand amateur de livres, il fixait son choix sur l'histoire et la philosophie, l'évolution des civilisations humaines, les lettres françaises et celles de l'antiquité grecque et romaine. Peu de temps avant sa mort, alors qu'il se sentait déjà bien affaibli, comme je lui rendais visite, il me conduisit devant les rangées de ses belles éditions, sortit quelques exemplaires pour m'en parler, les

feuilleter, les caresser une fois encore. C'est surtout depuis la mort prématurée de la charmante Madame Guillain — malgré l'intensité de son existence familiale — qu'il cherchait dans la lecture la matière de ses réflexions, la satisfaction de sa curiosité, des possibilités de retours sur le passé et aussi d'intérêt au monde présent, enfin une vive jouissance intellectuelle pour lui-même et ceux avec lesquels il la partageait.

Georges Guillain avait une probité de l'intelligence, une indépendance et un libéralisme généreux, un respect d'autrui, une tolérance pour les opinions, les religions, les pensées de chacun qui donnaient à sa vie une droiture rigoureuse et inspiraient à tous la vénération la plus grande. Si discrètement qu'il fût formulé, un éloge de lui avait tout sa valeur, si mesurée qu'elle fût, son opinion avait un grand poids. A toute son œuvre on peut appliquer la phrase écrite comme le dit Henri Mondor par une « précaution de modestie », à propos de son étude sur Charcot : « j'ai l'impression que toute ma documentation est vraie ».

Georges Guillain a beaucoup travaillé et avec méthode; il a observé avec attention, il a essayé de tout retenir, il a réfléchi, il n'a pas cessé de s'instruire par l'étude directe et la lecture. Il appréciait froidement les faits et donnait dans le même temps sa compassion aux malades; il fut ainsi un grand médecin.

Sa carrière, elle apparaît toute simple, comme si l'ascension rapide et brillante avait été pour lui, aisée et comme naturelle. Issu de la bourgeoisie de Rouen, où il naquit le 3 mars 1876, élève du Lycée Corneille, qu'André Maurois nous fit connaître en parlant de son maître Alain, étudiant à l'École de Médecine de Rouen, il vint à Paris en 1895. Externe, puis le premier au concours de l'internat de 1898, il fut médecin des Hôpitaux en 1906, agrégé à la Faculté de Médecine en 1910, Professeur de Clinique des Maladies du Système nerveux à la Salpêtrière en 1925, membre de l'Académie de Médecine en 1920 et de l'Institut en 1951, et les honneurs, les titres et les hommages, de la France et de l'étranger lui vinrent au cours des années.

Depuis 1923 et même après sa retraite prise en 1947, Guillain fut le grand Maître de la neurologie française de son temps. Il le fut par son enseignement, ses recherches, ses découvertes personnelles.

Son enseignement était fondé sur un examen lent, systématique, rigoureusement complet de son malade. Rien n'est plus propre à la clinique scientifique que la neurologie où l'observation et l'application de réactions simples permettent au médecin de deviner avec une grande subtilité la lésion cachée, son siège, son étendue et souvent sa nature. Exposant les faits, Georges Guillain donnait une sensation de rigueur disciplinée, de perfection dans le diagnostic, de simplicité claire dans l'expression. Appliquant les méthodes anatomo-cliniques, poursuivant dans les directions les plus diverses ses recherches sur les troubles du système nerveux, en huit volumes d'Études neurologiques publiés annuellement, en maints

ouvrages sur l'anatomie topographique du névraxe, la sclérose en plaques, la syringomélie, la maladie de Friedreich et tant d'autres maladies et syndromes, seul ou avec ses collaborateurs, il apporta pendant sa longue carrière professorale une riche contribution écrite, jointe à l'enseignement oral, qui développèrent nos connaissances tout en formant aux meilleures disciplines des générations d'élèves et de maîtres, qui restent marqués par son exemple.

De sa contribution la plus originale, on retiendra d'abord sa participation personnelle à l'étude biopsique du liquide céphalo-rachidien, notamment par la dissociation entre la réaction albumineuse et cytologique qui lui permet, en collaboration avec J. A. Barré, d'isoler un syndrome dont la signification et l'intérêt dépassent de beaucoup cette particularité biologique, rencontrée, au reste, dans d'autres circonstances. L'allure clinique et une évolution très particulière isolent ce syndrome, qui ne saurait être confondu ni avec les diverses névrites périphériques, ni avec la poliomyélite. Le syndrome de Guillain-Barré est connu sous ce nom dans le monde entier et sa nature, malgré le nombre considérable et la valeur de tant d'études qui lui sont consacrées, reste encore mal déterminée. La faculté de précipitation du liquide céphalo-rachidien à l'égard des substances colloïdales est étudiée par lui avec Laroche et Léchelle, ce qui lui permet d'établir la réaction du benjoin colloïdal ou réaction de Guillain, dont l'utilité reste valable pour la pratique neurologique.

Comme l'a dit Pierre Marie, enrichir la technique neurologique de nouveaux procédés d'étude de la réflectivité médullaire c'est rendre aux cliniciens un réel service. Georges Guillain a rendu ce service, en décrivant cinq réflexes nouveaux chez l'homme, qui représentent autant de signes que chacun recherche aujourd'hui au cours de l'examen des malades. Enfin la révision, la correction des idées reçues, l'acquisition de notions nouvelles sur la pathologie des olives bulbaires, des cordons postérieurs de la moelle et des faisceaux cérébelleux, du carrefour hypothalamique ont transformé dans ces domaines les données de la nosologie.

Si l'on songe à placer l'œuvre de Guillain dans le cadre où elle fut accomplie, on évoque aussitôt la Salpêtrière. Dans ce noble monument à la belle architecture dont certains bâtiments portent, comme celui où nous sommes réunis, les armes du Cardinal Mazarin, que d'épisodes ou grandioses ou cruels de l'Histoire de France!... Ce fut l'hospice où les aliénés virent pour la première fois tomber leurs fers, ce fut surtout le lieu même où ont été créées la psychiatrie et la neurologie modernes. Le principal créateur fut le grand Charcot. Pour regarder la carrière et la vie de Georges Guillain dans une juste perspective on peut reprendre une phrase de Flaubert parlant de son père et du maître de celui-ci, Bichat, et en songeant dans le même temps à la pléiade magnifique des neurologues et des psychiatres français des temps modernes, on oserait dire que Georges Guillain appartient à la belle École neurologique « sortie du tablier de Charcot », « à cette

génération maintenant disparue de praticiens philosophes qui, chérissant leur art d'un amour fanatique, l'exerçaient avec exhaltation et sincérité ».

Guillain avait bien vu qu'afin de poursuivre sa carrière la neurologie française qui lui doit tant, tout en restant fidèle à la discipline anatomo-clinique, allait s'enrichir de la biologie, de la biochimie, de l'histochimie et de la physiologie modernes. Ses successeurs réaliseront le vœu formé par lui pour la Science qu'il a bien servie.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de l'ouverture du concours pour le **prix Arnold Reymond** (**Fondation Charles-Eugène Guye**), qui sera décerné par l'Université de Lausanne, en 1964, dans le domaine de la philosophie scientifique.

L'Académie est invitée à se faire représenter à la Cérémonie qui aura lieu le 25 novembre 1961 à Gratz, Autriche, à l'occasion du 150e anniversaire de la fondation de la **Technische Hochschule**.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont adressés ou remis en hommage à l'Académie :

— par M. **Marcel Prettre**, son livre paru dans la collection « *Que sais-je* » et intitulé : *Catalyse et catalyseurs* (3e édition);

— par M. **Henri Gaussen**, la *Notice*, rédigée par MM. Pierre Legris, Marcel Viart et lui-même, *de la feuille Cape Comorin* de la *Carte internationale du Tapis végétal et des conditions écologiques à* 1/1 000 000.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Palais de la Découverte. A 268 : *Le changement de la définition du mètre et le rôle du Bureau international des poids et mesures*, par Jean Terrien; A 270 : *Les plantes et le froid : données physiologiques et applications*, par Roger Ulrich; D 74 : *Le « contagium vivum » avant Pasteur*, par Luigi Belloni; D 75 : *Météorologie et littérature*, par L. Dufour.

2° Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Institut für Geschichte. *E. W. von Tschirnhaus und die Frühaufklärung in Mittel- und Osteuropa*, herausgegeben in zusammenarbeit mit N. A. Figurovskij, G. Harig, B. B. Kafengauz und A. Klima, von E. Winter.

3° *The influence of temperature on the behaviour of fish*, by Ilmo Hela and Taivo Laevastu.

4° Académie des sciences de Bielorussie. Institut de physiologie. Valentina Dem'janovna Mikhaïlova-Lukacheva. *K voprosou patofiziologii epilepsii* (*Sur la question de pathophysiologie de l'épilepsie*).

5° Statni lékařská knihovna (National medical library) (Prague). *The annual of Czechoslovak medical literature* 1958.

6° *Notes et informations*, Publication de l'Observatoire de Paris. Fascicule 1. *Astrophysique* n° 1.

DÉLÉGATIONS.

A la demande du Comité national d'Astronomie, M. **René Bouigue**, membre de la délégation française à la IXe **Assemblée générale de l'Union astronomique internationale**, empêché de s'y rendre, est remplacé par M. **Robert Robley**.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie et Classification. L'œuvre analytique de l'embryogénie.* Note (*) de M. **René Souèges.**

L'embryogénie peut, dans des groupes prétendus homogènes, faire ressortir des différences profondes et présider à des démembrements tenant compte de véritables affinités. Ce travail d'analyse se montre particulièrement fécond quand il s'agit de grandes familles établies sur des bases de caractères organographiques tout à fait superficiels.

Si l'embryogénie fait fondamentalement œuvre de synthèse, fait ressortir des rapprochements qui de diverses divisions conduisent à des rassemblements inattendus, dans certains cas, elle fait œuvre inverse; elle décompose, disloque, commande à des fractionnements en différentes subdivisions dans de grandes divisions établies d'après des données purement morphologiques. De l'unité elle va vers la diversité et procède ainsi à une véritable analyse phylogénétique. A cet égard, il faut reconnaître que son œuvre restera longtemps bien incomplète, étant donné le grand nombre d'espèces que comportent certains groupements, nombre qu'elle ne pourra sans aucun doute jamais embrasser en totalité dans ses comparaisons.

Quatre grandes familles retiendront notre attention : les Papavéracées, les Papilionacées, les Ombellifères et les Boragacées.

A. Papavéracées. — Cette famille est divisée en trois sous-familles : Papavéroïdées, Hypécoïdées et Fumarioïdées qu'on érige parfois au rang de familles. Ces trois divisions sont basées sur la coloration du latex, la disposition des stigmates par rapport aux placentas, la forme convexe ou concave du réceptacle floral, sur la présence d'un fruit sec déhiscent, capsule ou silique. L'embryogénie ne peut tenir compte de tous ces caractères; elle nous apprend qu'il existe, dans le sein de l'une de ces sous-familles, des différences tout aussi profondes que celles qu'elle décèle entre les trois autres ou dans leur intérieur.

Chez les Papavéroïdées, le *Papaver Rhœas* L. et le *Rœmaria violacea* Medic., sont régis par des lois très régulières, qui permettent de considérer ces espèces comme des sous-archétypes de l'*Hyoscyamus niger*. Elles prennent place dans le troisième groupe, première période du système embryogénique. Le *Chelidonium majus* L., l'*Eschscholzia californica* Cham. et le *Dicranostigma Franchetianum* (Prain) Fedde, entrent dans la deuxième période, leur cellule basale ne prenant aucune part à la construction de l'embryon. Ces plantes offrent, en outre, des formes irrégulières et, par leurs tétrades *troisièmes* produites par *cc*, fille de *ca*, petite-fille de l'oospore,

se rangent dans des groupes embryogéniques différents; le *Chedinonium* par ses tètrades troisièmes (série C′) en A_1 (*fig.* 2, *Ann. Sc. nat.*, 1937), en B_1 (*fig.* 24), en C_1 (*fig.* 23) et C_2 (*fig.* 32, 34, 38), dans les 11ᵉ, 13ᵉ, 15ᵉ et 16ᵉ groupes; l'*Eschscholzia*, par ses tétrades troisièmes en A_1 (*fig.* 15, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 485), en A_2 (*fig.* 20), en C_1 (*fig.* 16), en C_2 (*fig.* 17), dans les 11ᵉ 12ᵉ, 15ᵉ et 16ᵉ groupes; le *Dicranostigma*, par ses tétrades troisièmes en B_1 et en B_2, dans les 13ᵉ et 14ᵉ groupes. — L'*Argemone mexicana* L. fait partie de la troisième période, la cellule basale *cb* de la tétrade première et la cellule *cd* de la tétrade *seconde* en C_2 (*fig.* 8, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 573) ne contribuant nullement à la construction du corps de l'embryon. L'élément *cc* de la tétrade seconde donne les deux cellules superposées *ce* et *cf*, et *ce* à son tour engendre une tétrade troisième (série B″) en B_1 généralement dans laquelle les deux éléments supérieurs issus de *cg*, séparés par une cloison oblique, produisent la partie cotylée *sensu lato*, avec séparation d'une épiphyse; cette tétrade permettrait de classer la plante dans le 18ᵉ groupe embryogénique.

Chez les Hypécoïdées, l'*Hypecoum procumbens* L. se range également dans la troisième période. Les blastomères *cb* et *cd* vésiculeux ne prennent pas part à l'édification des lois embryogéniques; *cc* de la tétrade seconde produit une tétrade en C_1 (*fig.* 9, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 310) généralement, dont les deux éléments supérieurs *cg* et *ch* sont générateurs d'une tétrade troisième, parfois en B_1 (*fig.* 17, 22), ce qui fait entrer la plante dans le 18ᵉ groupe, le plus souvent en C_1 (*fig.* 15, 18), les deux cellules supérieures, *ci* et *cj*, étant à leur tour génératrices d'une tétrade *quatrième* en A_1 ou en B_1 (*fig.* 2, 3, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 355), avec dans les deux cas, différenciation d'une épiphyse aux dépens de *ci*; par cette tétrade quatrième, la plante prend place également dans les 19ᵉ et 21ᵉ groupes embryogéniques (troisième période).

Chez les *Fumarioïdées*, le *Fumaria officinalis* L. se range dans la deuxième période. La cellule apicale produit une tétrade *seconde* en C_1 et, aux dépens des deux cellules supérieures *ce* et *cf* de cette dernière, se constitue une tétrade *troisième* en B_1 (*fig.* 21, 22, 24, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 529) qui permet de ranger la plante dans le 13ᵉ groupe au voisinage de certaines formes des *Chelidonium*. Les deux espèces cependant ne se rapportent pas au même mégarchétype, le blastomère *cd*, de la tétrade seconde à laquelle s'appliquent les lois embryogéniques ne produisant qu'une portion du suspenseur chez le *Fumaria*, le primordium de la coiffe, en outre, chez le *Chelidonium*.

Avec les *Corydalis*, les différences sont beaucoup plus accentuées; puisque le *C. cheilanthifolia* Hemsl. et le *C. cava* Schw. et Kte trouvent place dans la première période et se rattachent, comme le *Trifolium minus*, au mégarchétype VI, et que les *C. lutea* DC. et *C. ochroleuca* Koch. se rangent dans la *quatrième période*. Chez le *C. lutea*, par exemple, ne prennent

part à la construction du corps ni *cb* de la première génération, ni *cd* de la tétrade seconde, ni *cf* de la tétrade troisième. La cellule apicale *ca* produit une tétrade seconde en C_1, de même les cellules *ce* de la tétrade troisième et *cg* de la tétrade quatrième. Les deux cellules supérieures *ci* et *cj* de celle-ci donne une tétrade en B_1 (*fig.* 21, 22, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 162), chez laquelle *ci* engendre la partie cotylée *sensu lato* avec différenciation d'une hypophyse. La plante se rangerait ainsi dans le 29e groupe d'une 4e période, et par la fonction de *ch* se rattacherait au mégarchétype V.

B. Les Papilionacées, surtout par leur corolle typique, dite *papillonacée*, paraissent homogènes et revêtent un air de famille qu'on ne peut guère leur contester. D'autre part, pour leur séparation en dix tribus généralement, on fait appel à des caractères encore bien superficiels, relatifs par exemple à leurs étamines monadelphes ou diadelphes, à leur gousse membraneuse ou coriacée, déhiscente ou indéhiscente, samaroïde ou drupacée, à leurs feuilles enfin tantôt simples, tantôt composées, palmées ou pennées.

Toutes ces particularités organographiques sont sans valeur du point de vue de l'embryogénie et, partant, de la phylogénie.

Déjà, avec P. Crété (*An. biol.*, 1952) nous avons eu l'occasion de définir succinctement les différents types embryonomiques qui se présentaient chez les Papilionacées et tenté d'en dresser un classement d'après des données purement embryogéniques. Il suffira de se reporter au tableau qui accompagne les conclusions de ce travail et d'y ajouter quelques nouveaux exemples pour se rendre compte de la grande diversité des données qu'on peut tirer, par analyse, des lois du développement, et de la précision avec laquelle elles permettent d'assigner sa place dans la classification périodique à telle ou telle espèce considérée.

Dans la première période prennent place : — Série A (tétrade première en A_1 et en A_2) (premier groupe embryogénique), le *Phaseolus vulgaris* L., le *Vigna Catjang* Endl., le *Cantharospermum barbatum* Kooders., relevant du mégarchétype IV; le *Coronilla minima* L., l'*Onobrychis sativa* Lam., l'*Æschynomeme indica* Linn., le *Bonaveria Securidaca* Desv., relevant du mégarchétype VI. — Série B (tétrade première en B_1) (deuxième groupe embryogénique), le *Psoralea bituminosa* L., du mégarchétype II, le *Glycine Soja* Sieb. et Zucc., du mégarchétype IV, et relevant du mégarchétype VI un très grand nombre d'espèces des genres *Trifolium, Anthyllis, Thermopsis, Genista, Ulex, Sarothamnus, Astragalus, Colutea, Tetragonolobus, Dorycnium, Sesbania.*

Dans la deuxième période viennent se ranger : — Série A′ (9e groupe) et mégarchétype VI, le *Medicago Lupulina* L. (avec tétrades, première en C_2 et seconde en A_1), le *Melilotus arvensis* Wall. (avec tétrades, première en C_1, seconde en A_1), les *Vicia sepium* L., *V. sativa* L., *V. Faba* L. (avec tétrades en C_1 et en A_1) ,les *Ononis repens* L. et *O. alopecuroides* L. (avec

tétrades en C_2 et en A_2). — Série B′ (10e groupe) et mégarchétype VI, le *Pisum sativum* L. (avec tétrades en C_1 et B_1), le *Lupinus polyphyllus* Lindl. (avec tétrades en A_1 et B_1). — Série C′ : Le *Galega officinalis* L. (avec tétrades, première en C_2, seconde en C_2 et troisième en A_1) et le *Rothia trifoliata* Pers. (avec tétrades, première en C_1, seconde en C_1, troisième en A_1) se rangent dans le 11e groupe et relèvent du mégarchétype IV; l'*Ervum hirsutum* L. (avec tétrades, première en C_1, seconde en C_1, troisième en A_1) prend place dans le 11e groupe mais dépend du mégarchétype VI; l'*Orobus vernus* L. (avec tétrades, première en C_1, seconde en C_1, troisième en B_1) se range dans le 13e groupe, et relève du mégarchétype VI; le *Lens esculenta* Mœnch. (avec tétrades, première en C_1, seconde en C_1, troisième également en C_1) se place dans le 15e groupe et relève encore du mégarchétype VI.

Dans la troisième période, relevant du mégarchétype VI, prend place le *Cicer arietinum* L. avec tétrades, première en C_2, seconde en C_1 ou C_2, troisième en A_1 ou C_1, quatrième en A_1.

C. Ombellifères. — Par ses inflorescences en *ombelles* et *ombellules* cette famille présente encore un « air de famille » qui laisserait supposer qu'elle est particulièrement homogène. En outre des inflorescences, sont aussi invoqués, pour l'établissement des tribus, des caractères encore purement organographiques tirés des fruits, diakènes de section arrondie ou aplatie tantôt latéralement tantôt dorsalement, et portant cinq côtes primaires et parfois quatre côtes secondaires séparées par des vallécules. Encore une fois, pour la détermination des parentés véritables, l'embryogénie ne peut tenir compte de ces caractères superficiels.

Elle a été amenée, provisoirement sans aucun doute (puisque sur 1 600 espèces environ que comporte la famille une vingtaine au maximum ont été examinées), à distinguer trois grands groupes embryonomiques, deux entrant dans la première période du système embryogénique, le troisième dans la deuxième période.

1° Chez l'*Astrantia major* L., aux dépens du zygote, il se constitue une tétrade en B_2 qui, par bipartition de ses éléments, donne naissance à un proembryon octocellulaire à quatre étages, q, m, n et n', comportant quatre quadrants en tétraèdre, dont l'un au sommet, fonctionne comme épiphyse; les trois autres produisent la partie cotylée *sensu stricto* et la portion supérieure de l'hypocotyle ou rudiment de la tige hypocotylée. Les deux blastomères juxtaposés, en m, engendrent la portion inférieure de l'hypocotyle, autrement dit le rudiment de la racine avec les initiales de l'écorce radiculaire; n donne le primordium de la coiffe et n' le suspenseur. Ces processus qui se retrouvent chez l'*Eryngium amethystinum* L. et chez l'*Hydrocotyle vulgaris* L. sont conformes aux lois embryogéniques qui ont servi à définir l'archétype du *Viola tricolor*. C'est à côté de cet archétype que prennent place ces trois Ombellifères dites imparfaites, c'est-à-dire dans la série B,

dans le deuxième groupe embryogénique et sous la dépendance du même mégarchétype III.

2° Chez le *Silaus pratensis* Bess., aux dépens de l'œuf, il se différencie une tétrade en C_2 comportant quatre éléments superposés, *cc*, *cd*, *m* et *ci*. C'est l'élément *cc* et non sa mère, la cellule apicale *ca*, qui produit ici quatre quadrants en tétraèdre avec épiphyse au sommet, les trois quadrants sous-épiphysaires, en outre, ne donnant que la partie cotylée *sensu stricto*. Le blastomère *cd*, en général, engendre la partie hypocotylée et les initiales de l'écorce radiculaire; *m* se divise en deux cellules superposées, *d* et *f* : *d* engendre le primordium de la coiffe, *f* contribue avec *ci* à la construction du suspenseur. Dans leurs traits essentiels ces mêmes phénomènes se reproduisent chez le *Peucedanum austriacum* Koch et le *Seseli montanum* L.; ils sont la traduction des lois qui président au développement de l'archétype du *Polemonium cæruleum* L., occupant, dans la première période, la case du cinquième groupe commandée par le mégarchétype V.

3° Avec l'*Anthriscus Cerefolium* Hoff., nous entrons dans la deuxième période, les lois du développement s'appliquant, non à l'œuf mais à sa cellule-fille, la cellule apicale. Cette dernière donne une tétrade *première* en C_2 dont les deux éléments supérieurs *cc* et *cd*, produisent à leur tour une tétrade *seconde*, en C_2 encore, comportant les quatre éléments *ce* (ou *l*), *cf* (ou *l'*), *m* et *ci*. Le blastomère *ce* engendre la partie cotylée *sensu lato*, *cf* la partie supérieure de l'hypocotyle correspondant au rudiment de la tige hypocotylée; *m* produit la partie inférieure ou primordium de la racine avec ses initiales de la stèle et de l'écorce; *ci*, se divise en deux cellules superposées *n* et *n'* ; *n* produit la partie centrale de la coiffe et *n'* le suspenseur. A la suite de la tétrade *seconde* les quatre éléments issus de *ce* et de *cf* se disposent en tétrade *troisième* A_1 ou B_1, d'où découle la place de la plante dans les 11e et le 13e groupes embryogéniques, toujours sous la dépendance du mégarchétype III, puisque $cd = 1/2\ phy + icc + iec + co + s$. Les lois ainsi exprimées se retrouvent, dans leurs traits essentiels, chez l'*Apium inundatum* Reichb., le *Daucus Carota* L., le *Torilis Anthriscus* Gmel., le *Laserpitium Siler* L., les *Ammi*. Ce sont celles qui se rapportent à l'archétype du *Ligustrum ovalifolium* Hassk. occupant, dans la série C', la case commandée par le 11e (parfois le 13e) groupe et le mégarchétype III.

D. Les Boragacées sont une très importante famille de Gamopétales divisée en un certain nombre de sous-familles et tribus d'après des caractères organographiques (style terminal ou gynobasique, fleurs actinomorphes ou zygomorphes, mode d'insertion des nucules) que l'embryogénie ne peut prendre en considération. Toutes les espèces qui ont été examinées selon ses rigoureuses méthodes entrent dans la première période et se rapportent aux trois séries A, B et C.

Dans la série A, premier groupe, mégarchétype II, ont pu être rangées la plupart des espèces examinées, *Lycopsis arvensis* L., *Symphytum officinale* L.,

Anchusa officinalis L., *Alkanna lutea* A. DC., *Pulmonaria officinalis* L.; elles présentent une tétrade globuleuse en A_1 et peuvent par là être considérées comme se rapportant à des Proarchétypes. Dans la cellule apicale, les segmentations sont anticlines comme dans l'archétype *Senecio*; dans la cellule basale, il ne se sépare pas d'étages mais trois segments *m*, *n* et *n'*, ces deux derniers issus de *ci*; *m* et *n* engendrent la partie hypocotylée et *n'* les initiales de l'écorce radiculaire avec le primordium de la coiffe. Il ne se constitue généralement pas de suspenseur.

Dans la série B, deuxième groupe, mégarchétype II, prennent place le *Cerinthe minor* L. et l'*Onosma nanum* DC. La tétrade est filamenteuse, en B_2; le proembryon octocellulaire qui en dérive comporte quatre étages : *ca*, produit quatre éléments en tétraèdre avec épiphyse au sommet; *m*, bicellulaire, engendre la partie supérieure de l'hypocotyle représentant le rudiment de la tige hypocotylée; *n*, donne la partie inférieure correspondant au primordium de la racine; *n'*, se divise en deux éléments superposés *o* et *p*, *o* produit une hypophyse véritable ($iec + co$), et *p* un suspenseur peu développé.

Dans la série C, les espèces examinées viennent occuper des places différentes. Chez l'*Heliotropium peruvianum* L. et les *Lithospermum*, à la tétrade en C_2 succède un proembryon octocellulaire à cinq étages, dont quatre éléments supérieurs, disposés en deux dyades superposées, figurent une tétrade *deuxième* en A_1; de là la place des deux plantes dans le troisième groupe et sous la dépendance du mégarchétype III, puisque $cb = 1/2\, phy + icc + iec + co + s$. Chez le *Myosotis hispida* Schlecht., la cellule supérieure de la tétrade *cc* produit quatre éléments en tétraèdre avec épiphyse au sommet dont les générateurs directs sont les deux cellules supérieures d'une tétrade en B_1; de là la place du *Myosotis* dans le cinquième groupe toujours en dépendance du mégarchétype III. — Enfin, chez l'*Echium vulgare* L., à la tétrade en C_2 succèdent trois sortes de proembryons octocellulaires à quatre, six et sept étages dont les deux étages supérieurs figurent les tétrades *deuxièmes* en B_1, C_1 ou C_2 et déterminent ainsi la place de la plante dans les 5e, 7e ou 8e groupes, avec mégarchétype V ($cb = co + s$).

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CYTOLOGIE. — *Le cytoplasme stomo-pharyngien des Ciliés Cyrtophores.* Note (*) de M. EMMANUEL FAURÉ-FREMIET.

Chez les Ciliés Gymnostomes du Sous-ordre *Cyrtophorina* l'espace bucco-pharyngien est occupé par un cytoplasme particulier qui mouille les proies venues à son contact, les enrobe et commence à les digérer. La structure fine de ce phagoplasme est caractérisée par un grand développement du système lacunaire ou réticulum endoplasmique; il partage cette particularité structurale avec les cellules bordantes de la muqueuse gastrique des Mammifères.

Ingestion et digestion des proies chez les Ciliés Cyrtophores. — Chez la plupart des Ciliés Gymnostomes et particulièrement chez ceux appartenant au Sous-ordre *Cyrtophorina*, le contact direct de la surface buccale du prédateur et d'une proie animale ou végétale est la première condition exigée pour l'ingestion de cette proie.

Les Ciliés du genre *Dileptus* font cependant exception à cette règle; dans ce cas très particulier on sait, par les enregistrements microcinématographiques de Dragesco ([1]), ([2]), ([3]), que la proie partiellement cytolysée sous l'effet toxique des trichocystes est ingérée avec de l'eau, et que la digestion se poursuit dans une vacuole intracytoplasmique (*fig.* 5).

Dans presque tous les autres cas la proie ingérée reste au contact direct du cytoplasme du prédateur qui la digère rapidement, et la formation éventuelle d'une vacuole est le résultat secondaire des transformations qu'elle subit.

A l'exception des *Dileptus* (dont la position systématique reste matière à discussion), les Ciliés *Cyrtophorina* ingèrent, soit des Végétaux immobiles tels que des Cyanophycées, soit des tissus provenant d'animaux morts ou blessés; soit encore des Phytoflagellés dont les mouvements sont moins rapides que ceux des Ciliés.

Il est aisé de suivre l'ingestion par une *Nassula* d'un trichome de Cyanophycée (*fig.* 1). Poilvert ([11]), ([12]) constate que celui-ci est rapidement attaqué et que sa dislocation s'accompagne d'un gonflement des cellules dont la couleur pâlit tandis qu'un peu de liquide se sépare, amorçant la formation secondaire d'une vacuole à laquelle les pigments non altérés de l'Algue donneront une teinte bleue ou violette. Contrairement aux vacuoles digestives primaires des autres Ciliés, les vacuoles secondaires des Gymnostomes ne concentrent pas le rouge neutre *in vivo*, bien que ce colorant pénètre le cytoplasme de l'Infusoire.

On sait peu de chose sur le mécanisme de l'ingestion chez les Ciliés Cyrtophores. Dragesco ([2]) constate que, chez *Nassula*, un trichome de Cyanophycée glisse régulièrement à travers la nasse et pénètre dans le cytoplasme à raison de 5 à 7 μ/s, sans qu'on puisse déceler l'effet possible d'un battement ciliaire, ou d'un courant cytoplasmique, ou d'une contractilité des fibres de la nasse. En première approximation la théorie de

l'*import*, formulée par Bütschli [*voir* Fauré-Fremiet et Dragesco ([4])], reste un schéma commode qui met en jeu la tension superficielle ou la mouillabilité du trichome par le cytoplasme, étant supposé que les forces interfaciales varient sur la longueur du trichome en fonction de l'altération qu'il subit à mesure qu'il pénètre dans le cytoplasme stomo-pharyngien.

On retiendra de ces constatations comme de ces suppositions :

1° que le cytoplasme présent au niveau de l'aire buccale et à l'intérieur de l'armature pharyngienne, chez un Cilié Cyrtophore, mouille la surface du corps à ingérer et reste en contact intime avec elle;

2° que c'est au sein de ce cytoplasme que commence l'attaque du corps en voie d'ingestion.

En un mot le cytoplasme stomo-pharyngien joue un rôle important concernant la nutrition du Cilié. Il serait intéressant de connaître les caractères particuliers de ce « phagoplasme », mais l'observation microscopique poursuivie *in vivo* ou après fixation n'a pas encore apporté d'indications significatives à cet égard; les résultats d'une étude poursuivie au niveau des infrastructures sont résumés ci-dessous.

Structure fine du cytoplasme stomo-pharyngien. — L'examen au microscope électronique des sections ultra-fines de divers Ciliés Cyrtophores préalablement fixés, soit au peroxyde d'osmium tamponné selon Palade, soit au mélange chromo-osmique selon Dalton-Weiss, a permis l'étude comparée des ultrastructures cytoplasmiques stomo-pharyngiennes.

Dans la famille des *Prorodontidæ* [Fauré-Fremiet ([6])] *Urotricha armata* Kahl montre une structure assez complexe de l'appareil stomo-pharyngien; notons seulement ici que le canal délimité par l'ensemble des némadesmes constituant la nasse est rempli par un cytoplasme de structure spumeuse. Cet aspect est dû à l'accumulation de nombreuses vésicules à paroi lisse mesurant 200 à 400 mμ de diamètre, parfois serrées les unes contre les autres, et contenant soit un fin précipité granuleux, soit un corpuscule assez dense, de contour mal défini. Autour de la nasse on observe encore des vésicules de même apparence, mais dispersées dans le cytoplasme entre les nombreuses mitochondries. Dans une famille voisine, une structure assez comparable se reconnaît chez *Coleps hirtus* [*voir* Rouiller, Fauré-Fremiet et Gauchery ([15]), *fig.* 1, p. 216].

EXPLICATION DES PLANCHES.

PLANCHE I.

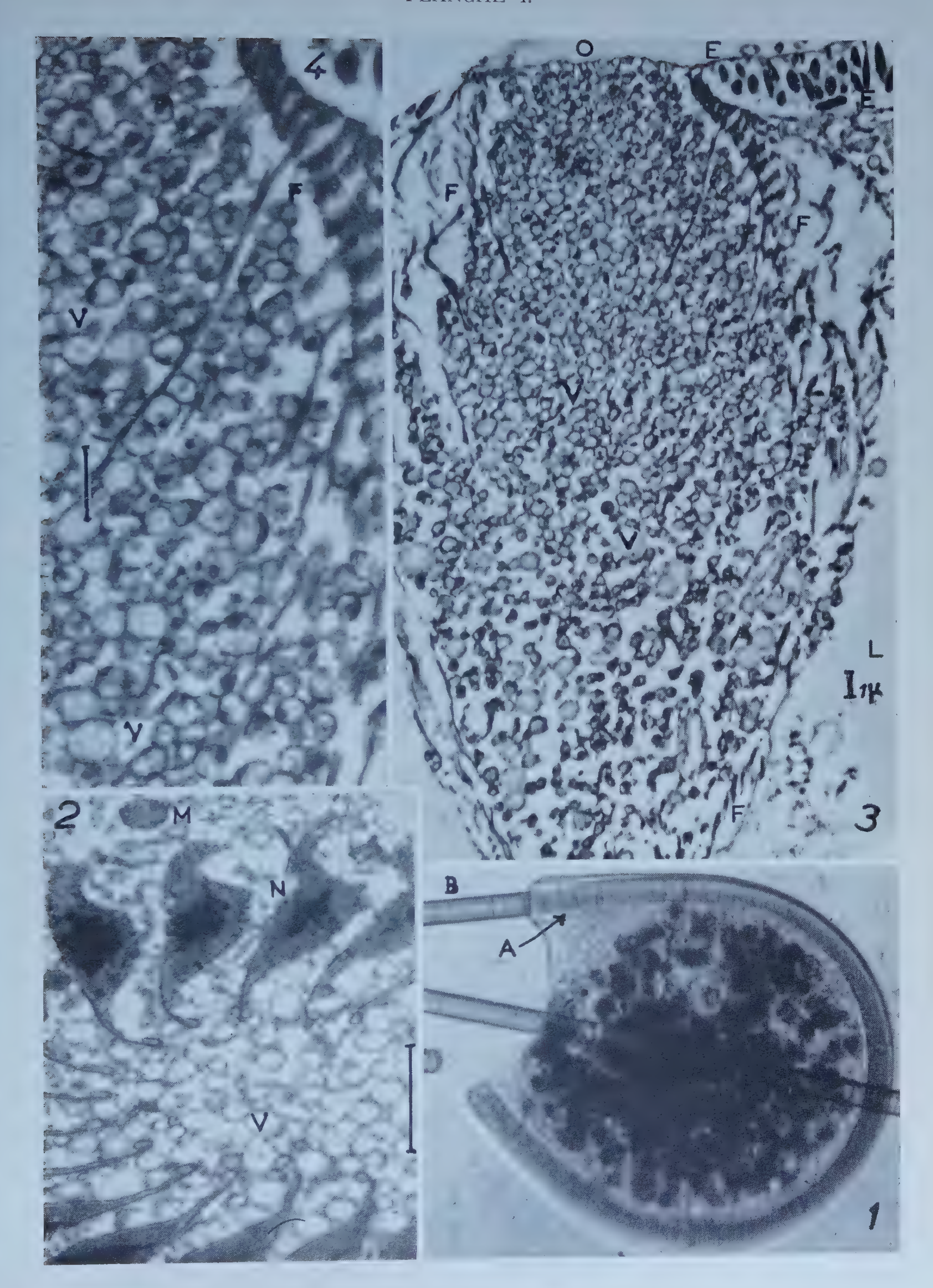
Fig. 1. — *Nassula aurea* ingérant une Cyanophycée qui glisse dans l'armature pharyngienne A et distend le corps avant de se rompre.

Fig. 2. — *Nassulopsis lagenula.* Cytoplasme stomo-pharyngien vésiculeux V, remplissant la nasse; N, némadesmes; M, mitochondries endoplasmiques.

Fig. 3. — *Trachelius ovum*, coupe de l'appareil stomo-pharyngien; O, aire buccale; E, ectoplasme périphérique avec protrichocystes; F, corbeille fibrillaire; V, cytoplasme vacuolaire stomo-pharyngien; L, grande lacune cytoplasmique.

Fig. 4. — Une portion plus fortement grossie montrant les vésicules avec inclusions V.

PLANCHE I.



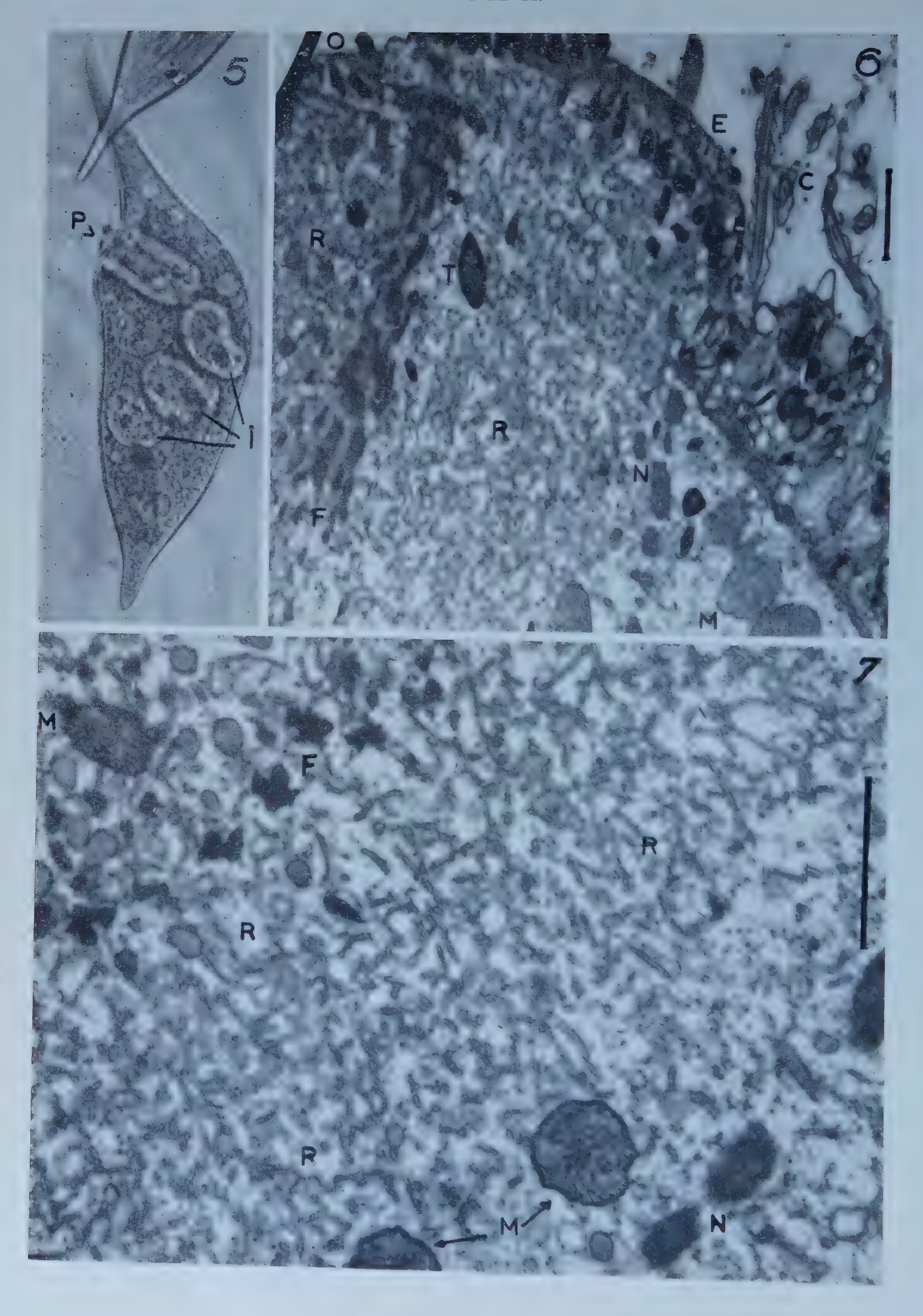

5
P
I
6
O
E
C
R
T
R
N
F
M
7
M
F
R
R
R
M
N

PLANCHE II.

Fig. 5. — *Dileptus anser* avalant une proie P (*Colpidium*) entourée de liquide, et montrant d'autres ingesta envacuolés; I.

Fig. 6. — Id. Section passant par le côté de l'appareil stomo-pharyngien. C, cils marginaux; E, bourrelet ectoplasmique avec protrichocystes; O, bord de l'aire buccale; M, mitochondries dans l'endoplasme; N, némadesmes en relation avec la bordure ciliaire; F, corbeille fibrillaire interne; R, R, réticulum microtubulaire; T, trichocyste.

Fig. 7. — Id. Partie du cytoplasme pharyngien. N, némadesmes; F, fibrilles de la corbeille interne; M, mitochondrie; R, réticulum microtubulaire.

Chez différentes espèces de la famille des *Nassulidæ* : *Nassula ornata*, *N. citrea*, *Nassulopsis lagenula*, *Cyclogramma lateritia*, le cytoplasme stomo-pharyngien montre la même structure, les mêmes vésicules à paroi lisse, à contenu figuré, mesurant 200 à 500 mμ en diamètre (*fig.* 2). Chez *N. ornata*, quelques mitochondries pénètrent parfois dans la masse du cytoplasme alvéolaire à l'intérieur de la nasse.

Chez un *Chlamydodon* marin les vésicules intrapharyngiennes sont petites, leur diamètre ne dépassant guère 100 à 200 mμ; leur paroi lisse paraît épaisse; de plus, il existe de place en place quelques structures canaliculaires. Au dehors du canal épiplasmique pharyngien et de la nasse, de petites vésicules sont dispersées dans le cytoplasme entre les mitochondries.

Chez *Dysteria monostyla* le canal épiplasmique invaginé entre les deux stylets homologues d'une nasse est rempli par un cytoplasme spumeux dont les vésicules mesurent 200 à 400 mμ et renferment chacune un corpuscule irrégulier, souvent accolé à la paroi vésiculaire lisse et épaisse.

Trachelius ovum possède une armature pharyngienne fibrillaire qui diffère d'une nasse proprement dite par l'absence de némadesmes [Fauré-Fremiet ([6])]. L'aire buccale, relativement large, est entourée par un ectoplasme garni de protrichocystes, tandis que sa surface est immédiatement constituée par le cytoplasme vésiculeux qui occupe tout l'espace limité par l'entonnoir fibrillaire pharyngien (*fig.* 3). Les vésicules très nombreuses, serrées les unes contre les autres, mesurent 200 à 700 μ; leur paroi est épaisse et lisse; elles renferment une masse centrale dense et irrégulière (*fig.* 4). En dehors de l'ensemble stomo-pharyngien, les travées cytoplasmiques contiennent des vésicules dispersées entre les mitochondries.

L'appareil stomo-pharyngien du *Dileptus anser* possède une double armature; l'une, périphérique, constituée par des némadesmes typiques insérés au-dessous de la ciliature marginale; l'autre, interne, formée par un ensemble de fibrilles qui, partant de la bordure ectoplasmique de l'aire buccale, sont peut-être comparables à celles du *Trachelius* (*fig.* 6). En contraste avec tous les cas précédents, le cytoplasme qui remplit l'espace stomo-pharyngien se caractérise non par un aspect vésiculeux, mais par

un lacis de canalicules à parois lisses, dont le diamètre ne dépasse pas 25 à 30 mμ (*fig.* 7); cet aspect rappelle exactement le spongioplasme cortical de certaines vacuoles contractiles décrit par Fauré-Fremiet et Rouiller [5] et par Schneider [16], [17]. A l'intérieur de ce réseau canaliculaire on observe la présence de quelques mitochondries et de vésicules à contenu homogène et paroi épaisse, mesurant jusqu'à 300 mμ de diamètre.

Interprétation. — Le phagoplasme stomo-pharyngien de divers Ciliés Cyrtophores, dont le rôle fonctionnel paraît être de mouiller la surface des proies, puis de commencer l'attaque qui prélude à leur digestion, possède, comme on vient de le voir, une ultrastructure particulière.

Chez neuf espèces différentes examinées au microscope électronique, ce phagoplasme est caractérisé par la présence et l'accumulation de très nombreuses vésicules à paroi lisse; des vésicules analogues existent sans doute dans la masse cytoplasmique somatique; mais elles sont alors dispersées entre les mitochondries. L'ensemble de ces vésicules inframicroscopiques constitue un système lacunaire à parois lisses correspondant à l'un des aspects connus du réticulum endoplasmique de Porter et Palade [13], [14].

Un autre aspect de ce système lacunaire se caractérise par un réseau de fins canalicules à parois lisses; cette sorte de spongioplasme est particulière à l'appareil stomo-pharyngien de *Dileptus*. Mais on sait que, dans ce cas, l'ingestion des proies partiellement cytolysées ne comporte pas de contact préalable avec le *phagoplasme* au sein duquel elles restent isolées dans une inclusion vacuolaire aqueuse; la digestion commence dans cette vacuole et se poursuit après son déplacement dans le corps du Cilié prédateur.

Le développement considérable et la condensation du système lacunaire sur le territoire stomo-pharyngien laisse supposer que ce système participe à la sécrétion de substances capables d'attaquer puis de digérer les ingesta.

Dans le cas des *Nassula*, Poilvert [11], [12] a montré l'attaque *in vitro* des Cyanophycées par un extrait protoplasmique obtenu en broyant les Ciliés dans une très petite quantité d'eau et en recueillant le liquide clair surnageant après centrifugation; mais cette expérience indique la présence de ferments lytiques dans le protoplasme des *Nassula* sans préjuger de leur localisation possible.

Si, comme il est permis de le supposer, l'ultrastructure du cytoplasme stomo-pharyngien correspond à une différenciation fonctionnelle d'ordre biochimique et à un rôle trophique, la comparaison de cette ultrastructure avec celle des cellules bordantes de l'estomac des Mammifères peut être intéressante et suggestive.

Examinant la structure fine de ces cellules bordantes (ou pariétales) en rapport avec l'état fonctionnel de la muqueuse gastrique, Sedar [18], [19] a mis en évidence un développement considérable du réticulum endoplasmique. Hally [7], [8], Kurosumi et ses collaborateurs [9], ont confirmé

et précisé ce fait qui a motivé les nouvelles recherches de Lawn [10], et de Vial et Orrego [20].

Chez le Rat et la Souris, le cytoplasme des cellules bordantes contient à la fois des vacuoles dont le diamètre variable peut atteindre 200 mμ et des tubules mesurant environ 20 mμ de diamètre, irrégulièrement entrelacés. Vacuoles et canalicules possèdent une paroi lisse; les vacuoles renferment parfois un corps figuré.

Comparant ses propres observations à celles de Kurosumi, Shibasaki, etc., et à celles de Hally, qui ont observé seulement des vacuoles, Lawn conclut : « The results reported here suggest that the vacuoles are interconnected by small tubules to form a randomly oriented system, which supports the identification of these vacuoles as a diffuse type of endoplasmic reticulum by Sedar 1955 ».

Rappelant d'autre part que, selon Palade, les systèmes vacuolaires dont les parois portent des granules basophiles sont, probablement, le lieu de synthèses protéiques, Lawn suggère que les vacuoles et les tubules à parois lisses des cellules bordantes sont en rapport avec la sécrétion de l'eau et des ions H et Cl.

Sachant que la sécrétion d'acide chlorhydrique par la muqueuse gastrique peut être provoquée ou accrue sous l'action de l'histamine, Vial et Orrego [20] examinent après injection de ce corps, l'ultrastructure des cellules bordantes; les résultats de leurs expériences viennent à l'appui de l'hypothèse formulée par Lawn. Chez le Crapaud, dont la muqueuse gastrique est dépourvue de cellules bordantes, ce sont toutes les cellules glandulaires qui montrent un réticulum endoplasmique vésiculeux; les vacuoles mesurent environ 50 mμ dans la zone basale et jusqu'à 150 mμ dans la zone moyenne.

En attendant que de nouvelles recherches apportent quelque argument solide en faveur, soit de l'hypothèse d'une sécrétion chlorhydrique, soit de toute autre, on retiendra l'intéressante analogie structurale reconnue entre le cytoplasme stomo-pharyngien chez les Ciliés Cyrtophores, et les cellules pariétales de la muqueuse gastrique chez les Mammifères. Dans l'un et l'autre cas la différenciation, soit d'une région cytoplasmique, soit d'une cellule tout entière, dans le sens d'une participation active aux processus trophiques, se traduit par un développement considérable et inhabituel du réticulum endoplasmique à paroi lisse. Les deux aspects vacuolaire ou canaliculaire de ce système observés chez des Ciliés différents, sont peut-être en rapport avec des particularités physiologiques différentes.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) J. Dragesco et Ch. Métain, *Bull. Soc. Zool.*, 73, 1948, p. 130-134.

(2) J. Dragesco, *XIIIe Congrès international de Zoologie*, Paris, 1948.

(3) J. Dragesco, *Bull. Biol.*, 1961 (sous presse).

(4) E. Fauré-Fremiet et J. Dragesco, *XIIIe Congrès international de Zoologie*, Paris, 1948.

(5) E. Fauré-Fremiet et Ch. Rouiller, *J. Protozool.*, 6, 1959, p. 29-37.

(6) E. Fauré-Fremiet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3912.

(7) A. D. Hally, *Nature*, 183, 1958, p. 408.

(8) A. D. Hally, *J. Anat.*, 93, 1959, p. 217.

(9) F. Kurosumi, S. Shibasaki et G. Uchida, *Arch. Hist. Jap.*, 15, 1958, p. 587.

(10) A. M. Lawn, *J. Biophys. Biochem. Cytology*, 7, 1960, p. 161-166.

(11) A. Poilvert, *J. Protozool.*, suppl. 6, 1959, p. 30.

(12) A. Poilvert, *Étude comparée de l'alimentation végétale des Ciliés de la famille des* Nassulidæ. *Diplôme d'Études sup. Sc. nat.*, Fac. Sc., Paris, 1959 (non publié).

(13) K. R. Porter et G. E. Palade, *J. Biophys. Biochem. Cytology*, 3, 1957, p. 269-299.

(14) K. R. Porter, *Harvey Lectures*, New York, Acad. Press Inc., 51, 1957, p. 175.

(15) Ch. Rouiller, E. Fauré-Fremiet et M. Gauchery, *Proc. Stockholm Conf. Electron Microsc.*, 1956, p. 216-218.

(16) L. Schneider, *Verhandl. Deutschen Zool. Ges.*, 1959, p. 457-470.

(17) L. Schneider, *J. Protozool.*, 7, 1960, p. 75-90.

(18) A. W. Sedar, *Anat. Rec.*, 121, 1955, p. 365.

(19) A. W. Sedar, *Anat. Rec.*, 133, 1959, p. 337.

(20) J. D. Vial et H. Orrego, *J. Biophys. Biochem. Cytology*, 7, 1950, p. 367-372.

(Collège de France,
Laboratoires d'Embryologie et de Médecine expérimentale.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

TOPOLOGIE. — *Groupes d'homotopie locaux et groupes d'homotopie mixtes des espaces bitopologiques. Presque n-locale connexion. Applications.* Note (*) de M. **Jean Cerf**, présentée par M. Jean Leray.

4. Presque n-locale connexion d'une paire topologique.

Rappelons [1] qu'on appelle *paire topologique* un couple (A, B) d'espaces topologiques, muni d'une injection continue : $B \to A$. Soit B′ l'image de B par l'injection, la sous-paire (B′, B) de (A, B) est appelée *espace bitopologique* [2] *associé* à la paire (A, B).

Définition 6. — Soit (B′, B) un espace bitopologique; soit $b \in B$. Soit n un entier $\geqq 0$. On dit que (B′, B) est *presque n-localement connexe en b* (ce qu'on note p. n-l. c.) si, pour tout voisinage faible [3] (U′, U) de b il existe un voisinage faible (V′, V) de b tel que, si $n \geqq 0$, tout n-lacet mixte [2] de (V′, V) soit homotope à o dans (U′, U); si $n = 0$, tout point de V soit extrémité d'un chemin presque continu [2] d'origine b dans (U′, U).

Soit (A, B) une paire topologique; soit $b \in B$; on dit que (A, B) est p. n-l. c. en b si l'espace bitopologique associé est p. n-l. c. en b.

[Pour $n = 0$, on retrouve la « presque locale connexion par arcs » [1], [2].]

Théorème 3. — *Soit* (A, B) *une paire homogène* [4]; *soit* $b \in B$. *Si* A *est métrisable, si* B *est dense dans* A, *et si* (A, B) *est p. n-l. c. en b pour tout entier* $n \geqq 0$; *alors l'homomorphisme naturel* $\mu_n(A, B; b) \to \pi_n(A; b)$ *est un isomorphisme pour tout entier* $n \geqq 0$.

Pour établir que certains espaces sont p. n-l. c., on utilisera la

Proposition 2. — *Soit* (p', p) *un morphisme* [2] *d'espaces bitopologiques* $(E', E) \to (B', B)$; *soit* $e \in E$; *soit* $p(e) = b$; *soit* (F'_b, F_b) *l'image réciproque de b par* (p', p). *Si* (p', p) *vérifie en e le relèvement des petits n-cubes* [2] *pour tout entier* $n \geqq 0$, *et si* (F'_b, F_b) *est p. n-l. c. en e pour tout entier* $n \geqq 0$; *alors il y a équivalence entre «* (E′, E) *est p. n-l. c. en e pour tout entier* $n \geqq 0$ *», et «* (F'_b, F_b) *est p. n-l. c. en e pour tout entier* $n \geqq 0$ *».*

5. Espaces bitopologiques presque contractiles. Exemples.

Définition 7. — On dit qu'un espace bitopologique (E′, E) est *presque contractile* sur $e \in E$ s'il existe une application continue $h' : E' \times I \to E'$, telle que : 1° l'application $h : E \times I \to E$, définie par h', est continue sur $E \times [0, 1[$; 2° $h(a, 0) = a$ et $h(a, 1) = e$ pour tout $a \in E$.

Si (E′, E) est presque contractile sur e, alors (E′, E) est p. n-l. c. en e pour tout $n \geqq 0$, et $\mu_n(E', E; e) = 0$ pour tout $n \geqq 1$; $\mu_0(E', E; e)$ est nul *s'il existe*; cette dernière condition est remplie si (E′, E) est presque contractile *sur chacun de ses points.*

Exemple 1. — Sur tout espace de fonctions r-différentiables (r entier ≥ 1 ou $r=\infty$) les topologies C^0 et C^r définissent une bitopologie. Soit en particulier $(\mathcal{K}'_n, \mathcal{K}_n)$ le groupe bitopologique des r-difféomorphismes de la boule fermée B_n qui sont r-tangents à l'identité en tout point du bord; $(\mathcal{K}'_n, \mathcal{K}_n)$ est presque contractile sur son élément neutre (donc sur chacun de ses points).

Exemple 2. — Soit P la demi-boule nord fermée de B_n; soit $(\mathcal{P}'_n, \mathcal{P}_n)$ l'espace bitopologique des r-plongements de P dans B_n qui sont r-tangents à l'identité en tout point de $P \cap S_{n-1}$; $(\mathcal{P}'_n, \mathcal{P}_n)$ est presque contractile sur chacun de ses points; donc, pour tout $f \in \mathcal{P}_n$, $\mu_i(\mathcal{P}'_n, \mathcal{P}_n; f)$ est nul pour tout i; mais d'après [T], II, 4.2.2, $\pi_i(\mathcal{P}_n) = 0$ pour tout i; donc d'après le théorème 1 (²) : $\lambda_i(\mathcal{P}'_n, \mathcal{P}_n; f) = 0$ pour tout i.

Exemple 3. — Si la topologie de E′ est *grossière*, (E′, E) est presque contractile sur chacun de ses points. Les espaces de jets des espaces de plongements, munis de la bitopologie quotient de la bitopologie (C^0, C^r), sont de ce type.

6. Difféomorphismes et homéomorphismes de la sphère S_3.

Lemme 1. — *Soit* F *une variété à bord compacte de dimension* 3. *Le groupe bitopologique des r-difféomorphismes de* F *qui sont r-tangents à l'identité en tout point du bord, est p. n-l. c. en e pour tout* $n \geq 0$.

Démonstration. — C'est vrai lorsque F est un cube (*cf.* exemple 1); on passe de là au cas général par les mêmes étapes qu'en [T], III, 3.2.2. A chaque étape la situation est celle d'une « décomposition régulière » (au sens de [T], II, 5.2.2) d'une variété; aux groupes de difféomorphismes attachés à une telle décomposition on applique la proposition 2; on utilise la propriété des espaces de jets donnée à l'exemple 3.

Lemme 2. — *Soit* $(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3)$ *l'espace bitopologique des r-plongements, conservant l'orientation, de l'hémisphère nord fermé de* S_3 *dans* S_3. *Soit* $\mathcal{G}_3$ *le groupe (muni de la topologie* C^0*) des homéomorphismes de* S_3 *sur* S_3 *conservant l'orientation. On a pour tout* $i \geq 0$ *un isomorphisme :*

$$\mu_i(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3; f) \approx \pi_i(\mathcal{G}_3; e) \qquad (f \text{ désigne l'identité}).$$

Démonstration. — Soit $(\mathcal{H}'_3, \mathcal{H}_3)$ le groupe bitopologique des r-difféomorphismes de S_3 conservant l'orientation; la fibration $(\mathcal{H}'_3, \mathcal{H}_3) \to (\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3)$ vérifie les hypothèses du théorème 2′; sa fibre s'identifie au groupe presque contractile $(\mathcal{K}'_3, \mathcal{K}_3)$ de l'exemple 1; d'où pour tout $i \geq 0$ un isomorphisme : $\mu_i(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3; f) \approx \mu_i(\mathcal{H}'_3, \mathcal{H}_3; e)$. D'après le lemme 1 et le théorème d'approximation (³), la paire $(\mathcal{G}_3, \mathcal{H}_3)$ vérifie les hypothèses du théorème 3; d'où pour tout $i \geq 0$ un isomorphisme : $\mu_i(\mathcal{H}'_3, \mathcal{H}_3; e) \approx \pi_i(\mathcal{G}_3; e)$.

Lemme 3. — *Soient* $(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3)$, f *et* $(\mathcal{K}'_3, \mathcal{K}_3)$ *comme au lemme* 2 ; *on a*

$$\lambda_i(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3; f) = 0 \qquad \text{pour} \quad i < 3,$$
$$\lambda_i(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3; f) \approx \pi_{i-3}(\mathcal{K}_3; e) \qquad \text{pour} \quad i \geq 3.$$

Démonstration. — $(\mathcal{K}'_3, \mathcal{K}_3)$ est presque contractile; donc pour tout i : $\pi_i(\mathcal{K}_3; e) \approx \lambda_i(\mathcal{K}'_3, \mathcal{K}_3; e)$. Soit Q la partie de B_3 définie par $0 \leq x_3 \leq 1/2$; soient X et Y les parties de Q respectivement définies par $x_2 \leq 1/2$

et $|x_2| \leq 1/2$; soient Z et T les parties de Y respectivement définies par $x_1 \leq 1/2$ et $|x_1| \leq 1/2$. Soit $(\mathfrak{T}'_3, \mathfrak{T}_3)$ l'espace défini à l'exemple 2; soient $(\mathfrak{Q}'_3, \mathfrak{Q}_3)$, $(\mathfrak{X}'_3, \mathfrak{X}_3)$, etc., les espaces analogues. Les fibrations

(1) $$(\mathfrak{T}'_3, \mathfrak{T}_3) \to (\mathfrak{Q}'_3, \mathfrak{Q}_3);$$
(2) $$(\mathfrak{X}'_3, \mathfrak{X}_3) \to (\mathfrak{Y}'_3, \mathfrak{Y}_3);$$
(3) $$(\mathfrak{Z}'_3, \mathfrak{Z}_3) \to (\mathfrak{T}'_3, \mathfrak{T}_3)$$

vérifient les hypothèses du théorème 2′; $(\mathfrak{X}'_3, \mathfrak{X}_3)$ et $(\mathfrak{Z}'_3, \mathfrak{Z}_3)$ ont même « type d'homotopie » (au sens des espaces bitopologiques) que $(\mathfrak{T}'_3, \mathfrak{T}_3)$, leurs λ_i sont donc nuls; la fibre de (1) a même « type d'homotopie » que $(\mathcal{K}'_3, \mathcal{K}_3)$; enfin, *en raison du caractère local des* λ_i [*cf.* proposition 1 ([2])] la fibre de (2) [resp. (3)] a ses λ_i isomorphes à ceux de $(\mathfrak{Q}'_3, \mathfrak{Q}_3)$ [resp. $(\mathfrak{Y}'_3, \mathfrak{Y}_3)$], et $(\mathfrak{T}'_3, \mathfrak{T}_3)$ a ses λ_i isomorphes à ceux de $(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3)$. Il suffit d'écrire les suites exactes d'homotopie locale de (1), (2) et (3).

THÉORÈME 4. — *Soient $\mathcal{G}_3$ le groupe des homéomorphismes de* S_3 *sur* S_3 *conservant l'orientation, muni de la topologie* C^0; $\mathcal{K}_3$ *le groupe des r-difféomorphismes de* B_3 *r-tangents à l'identité en tout point du bord, muni de la topologie* C^r (*r entier* ≥ 1 *ou* $r = \infty$). *On a une suite exacte :*

$$\ldots \to \pi_{i-3}(\mathcal{K}_3) \to \pi_i(SO(4)) \to \pi_i(\mathcal{G}_3) \to \pi_{i-4}(\mathcal{K}_3) \to \ldots \to \pi_0(\mathcal{K}_3) \to \pi_3(SO(4)) \to \pi_3(\mathcal{G}_3)$$
$$\to 0 \to \pi_2(SO(4)) \to \pi_2(\mathcal{G}_3) \to 0 \to \pi_1(SO(4)) \to \pi_1(\mathcal{G}_3) \to 0 \to \pi_0(SO(4)) \to \pi_0(\mathcal{G}_3) \to 0.$$

[Donc $\pi_0(\mathcal{G}_3) = 0$ (résultat connu); $\pi_1(\mathcal{G}_3) \approx Z_2$; $\pi_2(\mathcal{G}_3) = 0$; $\pi_3(\mathcal{G}_3)$ est isomorphe à un quotient de $Z + Z$.]

Démonstration. — Soient $(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3)$ et f comme au lemme 2; le théorème 1 donne une suite exacte :

$$\ldots \to \lambda_i(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3; f) \to \pi_i(\mathcal{C}_3; f) \to \mu_i(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3; f) \to \lambda_{i-1}(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3; f) \to \ldots$$
$$\to \lambda_0(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3; f) \to \pi_0(\mathcal{C}_3; f) \to \mu_0(\mathcal{C}'_3, \mathcal{C}_3; f) \to 0.$$

D'après [T], II, 5.1.5, $\pi_i(\mathcal{C}_3; f)$ est isomorphe à $\pi_i(SO(4))$ pour tout i; il suffit donc d'appliquer les lemmes 2 et 3.

Remarques sur le théorème 4. — S. Smale a conjecturé que $\pi_i(\mathcal{K}_3) = 0$ pour tout i, et nous avons montré dans [T] que, si cette conjecture est exacte, alors l'homomorphisme : $\pi_i(SO(4)) \to \pi_i(\mathcal{G}_3)$ est un isomorphisme pour tout i. Le théorème 4 prouve l'équivalence des deux conjectures.

Une autre conséquence du théorème 4 est que, *si l'on peut montrer que* $\pi_0(\mathcal{K}_3) = 0$, *on aura résolu le problème de la classification des fibrés de base* S_4 *et de fibre* S_3 (de groupe structural $\mathcal{G}_3$).

On sait depuis J. Milnor que, pour $n \geq 6$, certains groupes $\pi_i(\mathcal{K}_n)$ sont $\neq 0$; on peut donc s'attendre à ce que, pour $n \geq 6$, l'homomorphisme $\pi_i(SO(n+1)) \to \pi_i(\mathcal{G}_n)$ *ne soit pas toujours un isomorphisme.*

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) *Cf.* J. CERF, *Topologie de certains espaces de plongements*, à paraître au *Bulletin de la Société mathématique de France*, 1961; cité [T] dans la suite.

(2) *Cf.* J. CERF, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4093.

(3) Autrement dit : pour tout sous-espace bitopologique (U′, U) de (B′, B) tel que V′ soit un voisinage de b dans B′.

(4) Ce qui signifie qu'il existe une paire de groupes (G, H) et un sous-groupe G_0 de G tels que $A = G/G_0$ et $B = H/G_0 \cap H$; *cf.* [T], III, 2.1.1.

(5) *Cf.* [T], III, 3.1.3.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les représentations intégrales à l'aide des points extrémaux dans un ensemble compact convexe métrisable.* Note (*) de M. **Michel Hervé**, présentée par M. Paul Montel.

G. Choquet (1) a montré le premier que tout point d'un tel ensemble est le barycentre d'au moins une mesure positive, de masse 1, portée par les points extrémaux. La démonstration, déjà allégée par E. Bishop et K. de Leeuw (2), peut se faire, de façon plus rapide et plus directe, par la méthode exposée ci-dessous.

Notations. — *a.* X, ensemble compact convexe dans un espace vectoriel E sur **R**, muni d'une topologie séparée localement convexe; Z, ensemble des points extrémaux de X; *b.* $\mathfrak{M}$, ensemble des mesures de Radon >0 sur X, de masse 1; $\varphi(\mu)$, barycentre d'une mesure $\mu \in \mathfrak{M}$; *c.* G, ensemble des fonctions $\in C(X, \mathbf{R})$ et convexes sur X; A, partie de G formée des restrictions à X des fonctions affines continues sur E; *d.* K_c graphe, dans $E \times \mathbf{R}$, d'une fonction $c \in C(X, \mathbf{R})$; X_c, enveloppe fermée convexe de K_c dans $E \times \mathbf{R}$, c'est-à-dire intersection des demi-espaces fermés de $E \times \mathbf{R}$ qui contiennent K_c, ou encore :

$$X_c = \{(x, y) \mid x \in X, \alpha_c(x) \leq y \leq \beta_c(x)\},$$

avec

$$\alpha_c = \sup_{\substack{a \leq c \\ a \in A}} a, \qquad \beta_c = \inf_{\substack{b \geq c \\ b \in A}} b.$$

Proposition 1. — X_c *est l'image de* $\mathfrak{M}$ *par l'application*

$$\mu \to \left(\varphi(\mu), \int c \, d\mu\right).$$

Étant donné $\mu \in \mathfrak{M}$: $x_0 = \varphi(\mu) \in X$, et $\alpha_c(x_0) \leq \int c \, d\mu \leq \beta_c(x_0)$ puisque $a(x_0) = \int a \, d\mu \leq \int c \, d\mu \leq \int b \, d\mu = b(x_0)$ pour toute $a \in A$ telle que $a \leq c$ et toute $b \in A$ telle que $b \geq c$.

Inversement, étant donné $(x_0, y_0) \in X_c$: d'après le théorème de Krein et Milman, (x_0, y_0) est le barycentre d'une mesure $\mu_1 > 0$ sur X_c, de masse 1, portée par K_c; si μ est la projection de μ_1 sur X, on a

$$x_0 = \int x \, d\mu_1(x, y) = \int x \, d\mu(x) = \varphi(\mu)$$

et

$$y_0 = \int y \, d\mu_1(x, y) = \int c(x) \, d\mu_1(x, y) = \int c \, d\mu.$$

Corollaire. — *Pour qu'un point* $x \in X$ *soit extrémal, il faut et il suffit que* $c(x) = \alpha_c(x) = \beta_c(x)$ *pour toute* $c \in C(X, \mathbf{R})$.

En effet, pour que x soit extrémal, il faut et il suffit que la seule mesure $\in \mathfrak{M}$ et de barycentre x soit celle dont le support est réduit au point x.

Proposition 2. — *La métrisabilité de X équivaut à l'existence d'une fonction* $\in C(X, \mathbf{R})$ *et strictement convexe sur* X.

D'après le théorème de Stone, les différences de deux fonctions $\in G$ sont denses dans $C(X, \mathbf{R})$ (muni de la topologie de la convergence uniforme sur X); d'autre part, la métrisabilité de X entraîne l'existence d'un ensemble dénombrable $\subset C(X, \mathbf{R})$ et total dans $C(X, \mathbf{R})$, donc aussi d'un ensemble dénombrable $\{g_n\} \subset G$ et total dans $C(X, \mathbf{R})$. Si $n \geqq 1$ et chaque $g_n \neq 0$,

$$h = \sum_n \frac{1}{n^2 \sup |g_n|} g_n \in G$$

et de plus h est strictement convexe sur X : si en effet

$$x = t x_0 + (1 - t) x_1, \quad \text{avec } x_0 \text{ et } x_1 \in X, \quad x_0 \neq x_1, \quad 0 < t < 1,$$

alors $h(x) = t\,h(x_0) + (1 - t)\,h(x_1)$ entraînerait la même relation pour chaque g_n, donc aussi pour chaque $c \in C(X, \mathbf{R})$.

Réciproquement, si $h \in C(X, \mathbf{R})$ est strictement convexe sur X, en posant

$$\omega(x, y) = \frac{1}{2}[h(x) + h(y)] - h\left(\frac{x+y}{2}\right),$$

on peut trouver un ensemble dénombrable $\{y_p\} \subset X$ tel que les ouverts $\{x \in X \mid \omega(x, y_p) < 1/q\}$ forment une base de la topologie de X.

Proposition 3. — *Étant donné un point* $x_0 \in X$, *et une fonction* $h \in C(X, \mathbf{R})$ *et strictement convexe sur* X : *toute mesure* $\lambda \in \mathfrak{M}$, *telle que* $\varphi(\lambda) = x_0$ *et* $\int h\, d\lambda = \beta_h(x_0)$, *est portée par* Z.

Pour une telle λ, on a en effet

$$\int h\, d\lambda = \inf_{\substack{b \geqq h \\ b \in A}} b(x_0) = \inf_{\substack{b \geqq h \\ b \in A}} \int b\, d\lambda = \inf_{\substack{g \geqq h \\ -g \in G}} \int g\, d\lambda = \int \Big(\inf_{\substack{g \geqq h \\ -g \in G}} g \Big) d\lambda;$$

λ est donc portée par l'ensemble des points de X où $h = \inf\limits_{\substack{g \geqq h \\ -g \in G}} g$, et il reste à montrer que cet ensemble est Z.

En effet, x extrémal entraîne (corollaire de la proposition 1) :

$$h(x) = \beta_h(x) = \inf_{\substack{b \geqq h \\ b \in A}} b(x) = \inf_{\substack{g \geqq h \\ -g \in G}} g(x);$$

d'autre part, x non extrémal entraîne :

$$x = t x_0 + (1 - t) x_1 \quad \text{avec } x_0 \text{ et } x_1 \in X, \quad x_0 \neq x_1, \quad 0 < t < 1,$$

donc

$$\inf_{\substack{g \geqq h \\ -g \in G}} g(x) \geqq t\,h(x_0) + (1 - t)\,h(x_1) > h(x).$$

Théorème. — *Si X est métrisable : 1° chaque point* $x \in X$ *est le barycentre d'au moins une mesure* $\lambda_x \in \mathfrak{M}$, *portée par* Z; *2° cette mesure* λ_x *peut être*

choisie de telle manière que l'application $x \to \lambda_x$ *de* X *dans* $\mathfrak{M}$ (*muni de la topologie faible*) *soit universellement mesurable.*

1° est démontré par les propositions 1, 2 et 3, sans emploi du théorème des sections boréliennes.

2° Étant donné une fonction $h \in C(X, \mathbf{R})$ et strictement convexe sur X (proposition 2), $\mu \to \left(\varphi(\mu), \int h\, d\mu\right)$ est une application continue de $\mathfrak{M}$ sur X_h (proposition 1). $\mathfrak{M}$ étant compact et métrisable, il existe une application universellement mesurable $(x, y) \to \mu_{x,y}$ de X_h dans $\mathfrak{M}$, telle que $\varphi(\mu_{x,y}) = x$ et $\int h\, d\mu_{x,y} = y$ pour tout point $(x, y) \in X_h$: $\lambda_x = \mu_{x,\beta_h(x)}$ répond alors à la question (proposition 3).

Proposition 4. — X *n'étant plus supposé métrisable : si une mesure* $\lambda \in \mathfrak{M}$ *est portée par* Z (*i. e. :* X — Z λ-*négligeable*), *alors les conditions* $\lambda' \in \mathfrak{M}$, $\int g\, d\lambda' \geqq \int g\, d\lambda$ *pour toute* $g \in G$, *entraînent* $\lambda' = \lambda$ ([3]).

En effet, pour une telle λ', et pour toute $c \in C(X, \mathbf{R})$, on a

$$\int c\, d\lambda' \geqq \sup_{\substack{g \leq c \\ g \in G}} \int g\, d\lambda' \geqq \sup_{\substack{g \leq c \\ g \in G}} \int g\, d\lambda = \int \Big(\sup_{\substack{g \leq c \\ g \in G}} g\Big)\, d\lambda \geqq \int \alpha_c\, d\lambda = \int c\, d\lambda$$

(corollaire de la proposition 1).

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) G. Choquet, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 699, et *Séminaire Bourbaki*, décembre 1956.

([2]) E. Bishop et K. de Leeuw, *Ann. Inst. Fourier*, 9, 1959, p. 305; exposé plus accessible par G. Choquet, *Ann. Inst. Fourier*, 10, 1960, p. 333.

([3]) Réponse à une question posée par G. Choquet dans l'article cité en ([2]).

(42, *rue Aristide-Briand,*
Vandœuvre-lès-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur une formule asymptotique.* Note (*) de M. **Vladimir Krysicki**, transmise par M. Waclaw Sierpinski.

Dans mon travail : *Théorème limite sur les termes d'ordre supérieur dans le problème de Bayes* [1], j'ai obtenu entre autres l'estimation suivante de la densité de la probabilité *a posteriori* :

$$\text{(1)}\quad P\left(p_0+t\sqrt{\frac{2p_0q_0}{n}}\right) = \sqrt{\frac{n}{2\pi p_0 q_0}}\,\frac{f(p_0)-f'(p_0)\sqrt{2p_0q_0}\,\dfrac{t}{\sqrt{n}}+p_0q_0f''\left(p_0+\theta t\sqrt{\dfrac{2p_0q_0}{n}}\right)\dfrac{t^2}{n}}{f(p_0)+O(n^{-2\omega})} \times\exp\left[-t^2+a\frac{t^3}{\sqrt{n}}+b\frac{t^4}{n}+A_n(t)\frac{t^5}{n^{\frac{3}{2}}}\right],$$

où $f(p)$ est la densité de la probabilité *a priori*, $0<\theta<1$, $1/3<\omega<1/2$, $O(n^{-2\omega})$ tend vers zéro avec $n^{-2\omega}$,

$$\text{(2)}\qquad a=\frac{2\sqrt{2}\,(q_0-p_0)}{3\sqrt{p_0q_0}},\qquad b=-\frac{p_0^3+q_0^3}{p_0q_0},$$

$$\text{(3)}\quad A_n(t)=\frac{1}{5}\left(\frac{\theta_1}{p_0^4}-\frac{\theta_2}{q_0^4}\right)\left\{\begin{aligned}&0<\theta_1<\frac{1}{1-\sqrt{\dfrac{2q_0}{p_0}}\dfrac{t}{\sqrt{n}}},\\ &0<\theta_2<\frac{1}{1-\sqrt{\dfrac{2p_0}{q_0}}\dfrac{t}{\sqrt{n}}},\end{aligned}\right.\qquad \left|\frac{t}{\sqrt{n}}\right|<\min\left(\sqrt{\frac{p_0}{2q_0}},\sqrt{\frac{q_0}{2p_0}}\right)$$

partant des hypothèses suivantes :

(α) le rapport d'un nombre α des épreuves identiques et indépendantes avec une probabilité constante mais inconnue p à leur nombre total conserve une valeur constante p_0, quand le nombre des épreuves n croit indéfiniment

$$\text{(4)}\qquad p_0=\frac{\alpha}{n},\qquad p_0\neq 0,\qquad p_0\neq 1;$$

(β) la fonction $f(p)$ a une seconde dérivée bornée dans un certain voisinage du point p_0;

$$(\gamma)\qquad t=\frac{p-p_0}{\sqrt{2p_0q_0}}\sqrt{n}$$

conserve une valeur quelconque mais finie lorsque $n\to\infty$.

Alors à partir de la formule (1) nous obtenons la formule limite

$$\text{(A)}\qquad \lim_{n\to\infty}\frac{P\left(p_0+t\sqrt{\dfrac{2p_0q_0}{n}}\right)}{\sqrt{n}}=\frac{1}{\sqrt{2\pi p_0q_0}}e^{-t^2}$$

qui est vraie pour chaque valeur t satisfaisant à l'inégalité

(5) $$|t| \leq T < +\infty \quad \text{pour un T positif.}$$

Il paraît pourtant, que la limitation de t par l'inégalité (5) n'est pas nécessaire. Le but de ce travail est de remplacer la condition (5) par une condition nouvelle permettant la croissance de $|t|$ vers $+\infty$ quand $n \to \infty$ [2] et la déduction des nouvelles formules limites dépendante de la vitesse de la croissance de $|t|$ vers l'infini en comparaison avec la croissance de n [3].

Théorème. — *Si les conditions suivantes sont remplies : 1° (α), (β); 2° $t_n = o(\sqrt{n})$; 3° s'il existe $\lim\limits_{n\to\infty}(t_n^3/\sqrt{n})$ (fini ou infini) quand $p_0 \neq 1/2$, et s'il existe $\lim\limits_{n\to\infty}(t_n^4/n)$ quand $p_0 = 1/2$, alors*

(I) $$\lim_{n\to\infty} \frac{P\left(p_0 + t_n\sqrt{\frac{2p_0q_0}{n}}\right)}{\sqrt{\frac{n}{2\pi p_0 q_0}}\exp(-t_n^2)} = \begin{cases} \exp\left(a \lim\limits_{n\to\infty} \dfrac{t_n^3}{\sqrt{n}}\right) & \text{pour } p_0 \neq \dfrac{1}{2}, \\ \exp\left(-\lim\limits_{n\to\infty} \dfrac{t_n^4}{n}\right) & \text{pour } p_0 = \dfrac{1}{2}. \end{cases}$$

De la formule (1) nous obtenons immédiatement

$$\frac{P\left(p_0 + t_n\sqrt{\frac{2p_0q_0}{n}}\right)}{\sqrt{\frac{n}{2\pi p_0 q_0}}\exp(-t_n^2)} = C_n(t_n)\exp\left(a\frac{t_n^3}{\sqrt{n}} + b\frac{t_n^4}{n} + \frac{A_n(t_n)\,t_n^5}{n^{\frac{3}{2}}}\right),$$

où $\lim\limits_{n\to\infty} C_n(t_n) = 1$ quand $t_n = o(\sqrt{n})$. En tenant compte de la formule (2) et vu que la fonction $A_n(t_n)$ est bornée, notre thèse résulte des conditions 3°.

De (1) nous pouvons obtenir les diverses formules asymptotiques.

1. $p_0 \neq 1/2$. — 1° Si $|t_n| \to \infty$ avec n de manière que $t_n^3/\sqrt{n} \to 0$, alors

(A) $$\lim_{n\to\infty} \frac{P\left(p_0 + t_n\sqrt{\frac{2p_0q_0}{n}}\right)}{\sqrt{\frac{n}{2\pi p_0 q_0}}\exp(-t_n^2)} = 1.$$

2° Si $|t_n| \to \infty$ avec n d'une manière que $t_n^3/\sqrt{n} \to \tau \neq 0$.

(B) $$\lim_{n\to\infty} \frac{P\left(p_0 + t_n\sqrt{\frac{2p_0q_0}{n}}\right)}{\sqrt{\frac{n}{2\pi p_0 q_0}}\exp(-t_n^2)} = \exp\left[\frac{2\sqrt{2(1-2p_0)}}{3\sqrt{p_0q_0}}\tau^3\right] \neq 1.$$

3° Si $|t_n| \to \infty$ avec n d'une manière que $|t_n^3|/\sqrt{n} \to \infty$, nous obtenons comme limite $+\infty$ (formule C) si dans le cas $p_0 < 1/2$ pour n suffisamment grand, p tendant vers p_0 reste plus grand que p_0, ou dans le cas $p_0 > 1/2$ quand $p \to p_0 - 0$. Si alors $p_0 > 1/2$ et $p \to p_0 + 0$ ou si $p_0 < 1/2$ et $p \to p_0 - 0$ nous obtenons la limite égale à 0 [formule (D)].

2. $p_0 = 1/2$. — Alors de la formule (2) résulte $a = 0$, $b = -1$.

4° Si $|t_n| \to \infty$ avec n d'une manière que $t = o(n^{1/4})$ il est facile de voir que nous obtenons maintenant la formule limite (B).

5° Si $|t_n| \to \infty$ avec n d'une manière que $t/\sqrt[4]{n} \to \alpha \neq 0$

$$\text{(E)} \qquad \lim_{n\to\infty} \frac{P\left(p_0 + t_n\sqrt{\dfrac{2p_0q_0}{n}}\right)}{\sqrt{\dfrac{n}{2\pi p_0 q_0}}\exp(-t_n^2)} = \exp(-\alpha^4).$$

6° Si $|t_n| \to \infty$ avec n d'une manière que $t^4/n \to \infty$ alors dans ce cas nous obtenons la formule (D).

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) W. Krysicki, *The limit theorem on terms of higher order on Bayes problem* (*Prace matematyczne*, 1, n° 1, 1955) (en polonais, résumé en russe et en anglais), p. 93-112.

(2) Comparez l'élargissement analogue des considérations dans le cas du problème de Bernoulli.

(3) M. Fréchet, *Généralités sur les probabilités. Variables aléatoires*, 1937, p. 89-96.

(4) *Zpràvy o společnem 3 Sjezdu matematiků československych a 7 Sjezdu matematiků polskych*, Praha, 1949, p. 288-291.

MÉCANIQUE. — *Sur les conditions de stabilité; applications.* Note (*) de M. **Robert Meynieux**, présentée par M. Joseph Pérès.

Suite à une Note antérieure (1). — 1. Rappel de procédés d'abaissement du degré. — 2. Rappel de procédés d'abaissement de plusieurs unités. — 3. Application au degré 6 des résultats de la Note (1) : usage direct de l'abaque de L. Couffignal. — 4. Cas du degré 8 : abaque glissant (en collaboration avec R. de Possel). — 5. Cas du degré 10; formules d'abaissement.

1. Utilisons les notations et définitions d'une Note antérieure (1). Pour exprimer que h et g forment un couple positif de polynomes (on désigne toujours par m et m' les degrés de h et g, avec $m - m' = 0$ ou 1, $m + m' = n - 1$; on prendra ici $n \geqq 2$), il est loisible (2) de remplacer g par son reste de division par h (distinct de g si n est impair), en ajoutant que le quotient entier (constant) est $\geqq 0$, ou encore de remplacer h par h_1 (distinct de h si n est pair) tel que $h_1(u)$ soit le reste de division du polynome $h(u)$ (à une indéterminée u) par $u\,g(u)$, et d'ajouter là aussi que le quotient entier (constant) est $\geqq 0$. On peut ainsi toujours abaisser le degré n du polynome

$$f(z) = h(z^2) + z\,g(z^2) = \sum a_i z^{n-i}$$

d'une unité (cela n'a d'intérêt que pour $n > 2$).

Posons $\bar{h}(u) = u^m h(u^{-1})$, $\bar{g}(u) = u^{m'} g(u^{-1})$. Les polynomes $\bar{h}$, $\bar{g}$ si n est pair, $\bar{g}$, $\bar{h}$ si n est impair, forment évidemment un couple positif en même temps que h, g. En leur appliquant ce qui précède, on a un second procédé d'abaissement du degré.

2. Ces deux procédés ont été assez souvent employés. Le premier, notamment, répété, conduit à écrire le tableau de Routh, formé par les coefficients des polynomes successifs (3), et qui est étroitement lié à la matrice de Hurwitz [définie comme celle du nº 5 de la Note (1), mais avec n lignes et n colonnes] et à ses mineurs (4).

Signalons en particulier le procédé suivant (5) pour abaisser de deux unités le degré pair $n = 2m > 2$: on retranche de $h(u)$ le produit de $g(u)$ par $(a_0/a_1)\,u + (a_n/a_{n-1})$; soit $u\,h_2(u)$ la différence obtenue; alors, pour que h, g forment un couple positif de polynomes, il faut et il suffit qu'il en soit ainsi de g, h_2, et que a_0 et a_n aient le signe de a_1. Pour $n = 4$, cela conduit simplement à écrire que a_0, a_1, a_3, a_4 et Δ ont même signe (6).

3. Pour $n = 6$, au lieu d'abaisser le degré, appliquons les résultats du nº 4 de la Note (1), en tenant compte, pour diminuer le nombre de paramètres (dont dépend h), de ce qu'il y a homogénéité par rapport à h aussi bien que par rapport à g, et de ce que la question n'est pas essentiellement modifiée quand on multiplie la variable u par une constante > 0 dans $h(u)$ et $g(u)$, ce qui permet en outre de borner simplement le domaine

de stabilité. Nous posons donc $\lambda = a_2/a_0$, $h(\lambda u) = a_0\lambda^3\hat{h}(u)$, $g(\lambda u) = a_1\lambda^2\hat{g}(u)$, avec

$$\hat{h}(u) = u^3 + u^2 + \sigma u + \tau = (u - \varphi_1)(u - \varphi_2)(u - \varphi_3)$$

et

$$\hat{g}(u) = u^2 + ru + s = (u - \varphi'_1)(u - \varphi'_2).$$

Nous considérons $\hat{g}$ comme un point de coordonnées cartésiennes r, s dans un plan. Si $\hat{h}$ est donné, avec $0 > \varphi_1 > \varphi_2 > \varphi_3$, le domaine de stabilité est l'intérieur du triangle de sommets $\hat{g}_1$, $\hat{g}_2$, $\hat{g}_3$ tels que $\hat{g}_i(u) = \hat{h}(u)/(u - \varphi_i)$: ainsi s'expriment les conditions $\varphi_1 > \varphi'_1 > \varphi_2 > \varphi'_2 > \varphi_3$.

Les coordonnées ξ, η d'un quelconque des trois sommets sont liées à σ et τ par les relations

$$(a) \qquad \eta + \xi(1 - \xi) = \sigma;$$

$$(b) \qquad \eta(1 - \xi) = \tau.$$

Ces trois points constituent l'intersection à distance finie de la parabole et de l'hyperbole représentées par les équations (a) et (b), et qui ont une direction asymptotique commune fixe. Ils décrivent, quand varient σ et τ, le domaine borné :

$$(\mathrm{D}) \qquad 0 < \xi < 1, \qquad 0 < 4\eta < \xi^2,$$

dans lequel sont donc inclus le domaine de stabilité et sa frontière. Il suffira donc de ne considérer des coniques (a), (b) que leur intersection avec le domaine (D).

Avec d'autres notations, L. Couffignal [7], en vue de traiter le cas du degré 8 (qu'il ramène d'abord au degré 6, sans le dire explicitement), a construit un abaque avec des courbes (a) et (b) correspondant à des suites de valeurs rapprochées de σ et de τ. L'usage direct de cet abaque pour $n = 6$ est évident d'après ce qui précède.

4. Pour $n = 8$, posons de même :

$$\lambda = \frac{a_2}{a_0}, \qquad h(\lambda u) = a_0\lambda^4\hat{h}(u), \qquad g(\lambda u) = a_1\lambda^3\hat{g}(u),$$

avec

$$\hat{h}(u) = u^4 + u^3 + \sigma u^2 + \tau u + \varkappa, \qquad \hat{g}(u) = u^3 + ru^2 + su + t.$$

On considère $\hat{g}$ comme un point de coordonnées cartésiennes r, s, t dans un espace à trois dimensions. Si $\hat{h}$ est donné (de sorte qu'il ait toutes ses racines simples et strictement négatives), $\hat{g}$ doit être dans le domaine de stabilité correspondant, qui est l'intérieur du tétraèdre de sommets $\hat{g}_1$, $\hat{g}_2$, $\hat{g}_3$, $\hat{g}_4$, définis par $\hat{g}_i(u) = \hat{h}(u)/(u - \varphi_i)$, les φ_i étant les racines de $\hat{h}$.

Les coordonnées ξ, η, ζ d'un quelconque des quatre sommets sont liées à σ, τ, $\varkappa$ par les relations

$$(a) \qquad \eta + \xi(1 - \xi) = \sigma,$$

$$(b) \qquad \zeta + \eta(1 - \xi) = \tau,$$

$$(c) \qquad \zeta(1 - \xi) = \varkappa.$$

L'équation (b) peut être remplacée par

$$(b') \qquad (\zeta - \tau) - \xi(1-\xi)^2 + \sigma(1-\xi) = 0,$$

équation où ζ et τ n'interviennent que par la différence $\zeta' = \zeta - \tau$, ce qui a donné à R. de Possel l'idée ([8]) d'un abaque (coordonnées ξ, ζ') comportant la série des courbes (b') pour diverses valeurs de σ, et *glissant* (ξ étant invariant) sur un abaque fixe comportant une série de courbes (c) et (pour avoir η par lignes de rappel) une série de courbes (a), ou même une seule d'après l'équation $(\eta - \sigma) + \xi(1-\xi) = 0$. La géométrie de Monge permet ensuite de trouver quels sont les points intérieurs au tétraèdre. Quand σ, τ, $\varkappa$ varient, le point ξ, η, ζ reste dans un domaine borné; on a notamment $0 < \xi < 1$, $0 < 3\eta < \xi^2$, $0 < 9\zeta < \xi\eta$ (ces inégalités ne définissent toutefois pas complètement le domaine).

5. Peut-on de même sans trop de complication, pour $n = 10$, utiliser la géométrie descriptive de l'espace à quatre dimensions ? Il s'agirait de résoudre un système d'équations (aux inconnues ξ, η, ζ, θ, avec les paramètres σ, τ, $\varkappa$, ω) ayant cinq solutions, à savoir

$$\eta + \xi(1-\xi) = \sigma, \qquad \zeta + \eta(1-\xi) = \tau, \qquad \theta + \zeta(1-\xi) = \varkappa, \qquad \theta(1-\xi) = \omega.$$

En tout cas on peut se ramener au degré 8 par le procédé indiqué au n° 2, à savoir, retrancher de

$$h(u) = a_0 u^5 + a_2 u^4 + a_4 u^3 + a_6 u^2 + a_8 u + a_{10}$$

le produit de

$$g(u) = a_1 u^4 + a_3 u^3 + a_5 u^2 + a_7 u + a_9 \quad \text{par} \quad \frac{a_0}{a_1} u + \frac{a_{10}}{a_9},$$

ce qui donne la différence $u\, h_2(u)$, avec

$$h_2(u) = b_2 u^3 + b_4 u^2 + b_6 u + b_8, \qquad b_2 = a_2 - \frac{a_0 a_3}{a_1} - \frac{a_1 a_{10}}{a_9},$$

$$b_4 = a_4 - \frac{a_0 a_5}{a_1} - \frac{a_3 a_{10}}{a_9}, \qquad b_6 = a_6 - \frac{a_0 a_7}{a_9} - \frac{a_5 a_{10}}{a_9}, \qquad b_8 = a_8 - \frac{a_0 a_9}{a_1} - \frac{a_7 a_{10}}{a_9}.$$

Il reste alors à traiter, par le procédé du n° 4 ou autrement, le polynome de degré 8 :

$$g(z^2) + z\, h_2(z^2) = a_1 z^8 + b_2 z^7 + a_3 z^6 + b_4 z^5 + a_5 z^4 + b_6 z^3 + a_7 z^2 + b_8 z + a_9.$$

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) R. MEYNIEUX, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 56.

([2]) *Cf.* GANTMACHER [renvoi ([2]) de la Note ([1])], p. 203.

([3]) *Ibid.*, p. 158.

([4]) *Ibid.*, p. 168-170, ou L. COUFFIGNAL [renvoi ([8]) de la Note ([1])], ou H. CREMER, *Z. angew. Math. und Mech.*, 25-27, 1947, p. 160-161.

([5]) W. J. DUNCAN, *Quart. J. Mech. and appl. Math.*, 8, 1955, p. 30-37. On trouve dans Couffignal ([4]) un calcul équivalent pour $n = 8$.

([6]) *Cf.* renvoi ([2]) de la Note ([1]), p. 196.

([7]) *Cf.* renvoi ([8]) de la Note ([1]), p. 204-205 : supprimer la dernière ligne (échelle de σ) qui est fausse.

([8]) Qu'il a bien voulu me communiquer oralement.

(*Institut Blaise Pascal, bâtiment H. Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

AÉRODYNAMIQUE. — *Ondes sonores produites par le vol d'un avion en atmosphère non homogène, sans vent.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Guiraud**, présentée par M. Maurice Roy.

1. Les notations sont celles d'une Note précédente [1] à laquelle il sera fait allusion sous le symbole (I). Soit $\Gamma(\mathfrak{X}, \mathfrak{M})$ le carré de la distance géodésique entre les événements $\mathfrak{X}$ et $\mathfrak{M}$ selon la métrique (I,9); la paramétrix de M. Riesz, utilisée pour représenter les perturbations de pression selon (I.11), est

$$(1)\qquad \mathcal{V}^{(\lambda)}(\mathfrak{X}; \mathfrak{M}) = (2\pi.2^{2\lambda}\lambda!)^{-1}\left\{\sum_{k=0}^{1}[(\lambda+k-1)!]^{-1}\Phi_k\Gamma^{-1+\lambda+k} + (\lambda!)^{-1}H_1\right\}.$$

Comme l'a montré Hadamard [2], Φ_0 s'explicite

$$(2)\qquad \Phi_0(\mathfrak{X}; \mathfrak{M}) = (s_{\mathfrak{X}} - s_{\mathfrak{M}})^2\mathcal{C}^{\frac{1}{2}}(\mathfrak{X}; \mathfrak{M})\,|g(\mathfrak{X})g(\mathfrak{M})|^{-\frac{1}{4}}\exp\left\{-\frac{1}{2}\int_{\mathfrak{X}}^{\mathfrak{M}}(\mathfrak{A}, d\mathfrak{R})\right\},$$

l'intégrale étant évaluée le long de la géodésique joignant $\mathfrak{X}$ à $\mathfrak{M}$, courbe intégrale du système différentiel

$$(3)\qquad \frac{dx^\alpha}{ds} = g^{\alpha\beta}p_\beta, \qquad \frac{dp_\alpha}{ds} = -\frac{1}{2}\frac{\partial g_{\beta\gamma}}{\partial x^\alpha}\frac{dx^\beta}{ds}\frac{dx^\gamma}{ds},$$

et l'on a

$$(4)\qquad \mathcal{C}(\mathfrak{X}; \mathfrak{M}) = \left(\frac{dp_{\mathfrak{X}}}{d\tau_{\mathfrak{M}}}\right)_{\mathfrak{X}\text{ fixé}} = \left(\frac{dp_{\mathfrak{M}}}{d\tau_{\mathfrak{X}}}\right)_{\mathfrak{M}\text{ fixé}},$$

dp étant l'élément de volume de l'espace des p_α et $d\tau$ celui de l'espace des x^α. La fonction $\Phi_1(\mathfrak{X}; \mathfrak{M})$ s'explicite également :

$$(5)\qquad 4(s_{\mathfrak{M}} - s_{\mathfrak{X}})\,\Phi_0^{-1}\Phi_1 = \int_{\mathfrak{X}}^{\mathfrak{M}}\Phi_0^{-1}(\mathfrak{X}; \mathfrak{R})\,\mathcal{L}_{\mathfrak{R}}[\Phi_0(\mathfrak{X}; \mathfrak{R})]\,ds_{\mathfrak{R}};$$

enfin la fonction $H_1(\mathfrak{X}; \mathfrak{M})$, qui est $O(\Gamma)$ au voisinage de $\Gamma = 0$, est solution de l'équation intégrale suivante (d'un type très analogue à l'équation de Volterra) :

$$(6)\qquad H_1(\mathfrak{X}; \mathfrak{M}) + \frac{1}{2\pi}\iiiint H_1(\mathfrak{X}; \mathfrak{R})\,\mathcal{K}(\mathfrak{R}; \mathfrak{M})\,|g(\mathfrak{R})|^{\frac{1}{2}}\,d\mathfrak{R} = \mathcal{A}(\mathfrak{X}; \mathfrak{M}),$$

l'intégrale étant étendue à la partie commune à l'intérieur du conoïde caractéristique direct de sommet $\mathfrak{X}$ et à l'intérieur du conoïde caractéristique rétrograde de sommet $\mathfrak{M}$. Le noyau $\mathcal{K}$ et le second membre $\mathcal{A}$ sont donnés par

$$(7)\qquad \begin{cases} \mathcal{K}(\mathfrak{R}; \mathfrak{M}) = \mathcal{L}^\star_{\mathfrak{R}}[\Phi_1(\mathfrak{R}; \mathfrak{M})], \\ \mathcal{A}(\mathfrak{X}; \mathfrak{M}) = -\underset{\lambda=0}{\text{Prol}}\iiiint \mathcal{L}_{\mathfrak{R}}[\Phi_1(\mathfrak{X}; \mathfrak{R})]\,G^{(\lambda)}(\mathfrak{R}; \mathfrak{M})\,|g(\mathfrak{R})|^{\frac{1}{2}}\,d\mathfrak{R}, \\ G^{(\lambda)}(\mathfrak{R}; \mathfrak{M}) = \sum_{k=0}^{1}[2\pi.2^{2\lambda}\lambda!(\lambda+k-1)!]^{-1}\,\Phi_k(\mathfrak{R}; \mathfrak{M})\,\Gamma^{-1+\lambda+k}(\mathfrak{R}; \mathfrak{M}), \end{cases}$$

$\mathcal{L}^\star \equiv (\square, \square) - (\mathfrak{A}, \square) - (\square, \mathfrak{A})$ étant l'opérateur adjoint de $\mathcal{L}$.

2. La formule (I.11) est appliquée avec les données (I.5). Il reste à effectuer l'opération de prolongement analytique en λ. Pour cela on distingue les termes provenant de $\rho_0 a_0^2 \mathfrak{T}$ de ceux qui proviennent de Π. Parmi les premiers on sépare les effets du fuselage de ceux de l'aile et aussi les effets d'épaisseur des effets de portance. On écrit

$$\bar{p} = \bar{p}^{(A)} + \bar{p}^{(F)} + \bar{p}^{(\Pi)}, \tag{8}$$

et après avoir effectué le prolongement analytique évoqué, il vient

$$(9)\quad \left\{\begin{aligned} \bar{p}^{(A)} &= \frac{1}{2\pi} \iint_{(\mathfrak{A})} d\mathbf{Q}_A \sum_i \rho_0 a_0^{-1} \left\{ \frac{\Phi_0 (M_\tau^{(A)} - \mathbf{U}_0^{(A)} . \nabla_{Q_A} M^{(A)}) - \varpi^{(A)} \mathbf{N} . \nabla \Phi_0 + \Phi_1 \mathbf{N} . \nabla \Gamma)}{|\Gamma_\tau|} \right. \\ &\qquad \left. + \frac{(\Phi_0 \varpi^{(A)})_\tau \mathbf{N} . \nabla \Gamma}{|\Gamma_\tau| \Gamma_\tau} - \varpi^{(A)} \Phi_0 (|\Gamma_\tau|^{-1})_n \right\}_i \\ &\quad + \frac{1}{2\pi} \iint_{(\mathfrak{A})} d\mathbf{Q}_A \sum_i \rho_0 a_0^{-1} \{ (\Phi_1 + H_1)(M_\tau^{(A)} - \mathbf{U}_0^{(A)} . \nabla_{Q_A} M^{(A)}) - \varpi^{(A)} \mathbf{N} . \nabla (\Phi_1 + H_1) \} d\tau, \\ \bar{p}^{(F)} &= \frac{1}{2\pi} \int_{(F)} d\mathbf{Q}_F \sum_i \rho_0 a_0^{-1} \{ \quad \}_i^{(F)} + \frac{1}{2\pi} \int_{(F)} d\mathbf{Q}_F \int \rho_0 a_0^{-1} \{ \quad \}^{(F)} d\tau, \\ \bar{p}^{(\Pi)} &= \frac{1}{2\pi} \iiint d\mathfrak{X} \sum_i \frac{\Pi \Phi_0 \sqrt{|g|}}{\Gamma_\tau} + \frac{1}{2\pi} \iiint d\mathfrak{X} \int \Pi (\Phi_1 + H_1) \sqrt{|g|}\, d\tau. \end{aligned}\right.$$

Le système de notations utilisé est le suivant. En premier lieu, $\{ \quad \}^{(F)}$ dans (9 b) indique qu'il faut transcrire le $\{ \quad \}$ correspondant de (9 a) en remplaçant l'indice supérieur (A) par (F). La sommation en i est à étendre à toutes les racines τ_i de l'équation $\Gamma(\mathbf{Q}, \tau_i; \mathfrak{M}) = 0$ avec $\tau_i < t$ alors que l'intégrale en τ est étendue aux intervalles qui rendent $\Gamma > 0$ et pour lesquels $\tau < t$. La notation avec un τ en indice inférieur désigne une dérivation par rapport à τ avec $\mathbf{Q}_A$, $\mathbf{Q}_F$ ou $\mathbf{P}$ fixé; de même le n en indice inférieur indique une dérivation totale dans la direction normale à l'aile ou à l'axe du fuselage (plus précisément la direction du vecteur ϖ^F) en maintenant $\Gamma = 0$.

Les intégrales doivent être évaluées en partie finie chaque fois qu'il est nécessaire.

3. Les formules (9) contiennent, comme cas particulier, les diverses formules de la théorie linéaire. Ainsi, pour le vol supersonique à vitesse constante, en atmosphère homogène, d'une aile indéformable, $\Phi_0 = 1$, $\Phi_1 = H_1 = M_\tau^{(A)} = \varpi_\tau^{(A)} = 0$ et $|\Gamma_\tau| = 2 a_0^{-1} R$, R désignant la distance hyperbolique $R = \sqrt{x^2 - \beta^2 r^2}$, de sorte que

$$\bar{p} = \frac{1}{2\pi} \rho_0 U_0^2 \iint_{(A)} \frac{h'}{R} d\mathbf{Q} - \frac{1}{2\pi} \iint_{(A)} \rho_0 \varpi (R^{-1})_n \, d\mathbf{Q}, \tag{10}$$

la seconde intégrale étant naturellement évaluée en partie finie et U_0 étant la vitesse de vol.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 67.

(2) *Le problème de Cauchy et les équations aux dérivées partielles linéaires hyperboliques*, Paris, Hermann, 1932.

ASTROPHYSIQUE. — *Excès de couleur presque définitifs de 27 céphéides.* Note (*) de M. **Pierre Mianes**, transmise par M. André Danjon.

On donne, pour 27 céphéides, des excès de couleurs E (G-I) presque définitifs, obtenus par la photométrie en six couleurs. La méthode utilisée est la méthode du rougissement relatif, étalonnée au moyen de céphéides d'amas ouverts.

Une série d'observations de céphéides en six couleurs a été entreprise à l'Observatoire de Haute-Provence. Nous donnons les résultats pour 27 de ces étoiles. Les résultats concernant une dizaine de céphéides, principalement de population II, suivront prochainement.

Étoile.	Log P.	E mes.	E KS I.	E KS II.	E Kraft.	E Oost.	E amas (aut.).
TU Cas	0,33	(0,08)	–	–	–	0,04	–
EV Sct	0,49	1,27	–	–	1,11	–	1,14 (Arp.)
SZ tau	0,50	0,63	0,62	0,66	0,60	–	–
RT Aur	0,57	0,17	0,27	0,28	0,15	–	–
ST Tau	0,61	0,64	–	–	–	–	–
BF Oph	0,61	0,70	–		–	–	–
α U Mi	0,60	0,14	0,13	0,14	0,17	–	–
CF Cas	0,69	1,03	–	–	1,08	–	0,99 (Sand.)
V Lac	0,70	(0,53)	–	–	–	0,53	–
δ Cep	0,73	0,275	0,275	0,275	0,21	–	–
CV Mon	0,73	1,55	–	–	1,44	–	1,48 (Arp.)
X Lac	0,74	0,56	–	–	–	0,72	–
RR Lac	0,81	0,55	–	–	0,42	–	–
AW Per	0,81	(0,99)		–	–	0,87	–
η Aql	0,86	0,425	0,38	0,425	0,27	–	–
RX Cam	0,90	1,08	–	–	–	–	–
DL Cas	0,90	0,90	–	–	1,00	–	1,01 (Sand.)
W Gem	0,90	0,47	0,59	0,65	–	–	–
SY Aur	1,01	0,75	–	–	–	–	–
ζ Gem	1,01	0,08	0,22	0,22	0,34	–	–
AL Vir	1,01	0,33	(0,44)	(0,25)	–	–	–
Y Sct	1,01	1,50	–	–	–	–	–
Z Lac	1,04	0,64	–	–	0,72	–	–
RX Aur	1,07	0,61	–	–	0,63	–	–
SZ Mon	1,21	0,90	–	–	–	–	–
RW Cam	1,22	1,17	–	–	–	1,43	–
CD Cyg	1,23	0,93	–	–	–	1,03	–
W Vir	1,24	0,43	–	–	–	–	–
RU Cam	1,35	0	–	–	–	–	–
SV Vul	1,65	0,80	–	–	1,02	–	–

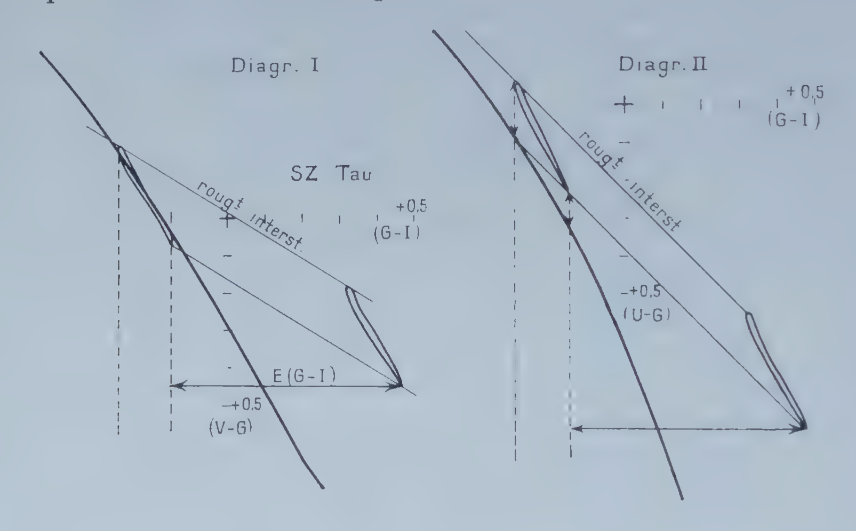
Les mesures ont été faites au télescope de 60 cm à l'aide d'une cellule Lallemand de 13 étages sensible de l'ultraviolet à l'infrarouge. Pour certaines étoiles, la mesure de l'ultraviolet et du violet a dû être assurée à l'aide de mesures U, V, B, G faites avec une cellule Lallemand de 20 étages,

plus sensible dans l'ultraviolet. Le rattachement aux couleurs de Lick a été fait par l'observation de deux séquences de huit étoiles mesurées par Stebbins et Whitford ([1]), Stebbins et Kron ([2]), Kron ([3]).

Le but du travail est de déterminer le rougissement interstellaire des céphéides, et en même temps de chercher à mettre en évidence les inhomogénéités de cette catégorie d'étoiles (population I, population II, population intermédiaire ?).

La méthode employée est la méthode du rougissement relatif de R. Canavaggia ([4]), étalonnée au moyen des céphéides d'amas galactiques. Cette méthode repose sur les deux points suivants :

1° Les lignes évolutives décrites par les céphéides dans un diagramme à deux indices peuvent être utilisées pour obtenir la ligne des indices intrinsèques à une translation près.



2° Quand les longueurs d'ondes extrêmes des indices sont suffisamment écartées, cette ligne diffère nettement en direction de la ligne de rougissement interstellaire : ceci permet d'obtenir les excès de couleur à une constante additive près.

Dans un premier diagramme (G — I)/(V — G) j'ai fixé provisoirement le rougissement zéro en adoptant pour δ *Cep* le rougissement de Kron ([3]), soit E (G — I) = 0,275, et en alignant sur cette céphéide : η *Aql* (Stebbins) *T Mon* (Kron) *SV Vul* (mes mesures), convenablement « dérougies ».

Dans un second diagramme (G — I)/(U — G), les mêmes étoiles, corrigées des mêmes rougissements, se recouvrent et se prolongent aussi de façon satisfaisante.

Les rougissements sont déterminés à l'aide du diagramme I, le diagramme II sert à faire apparaître un excès ou un défaut de U : les figures donnent un exemple pour *SZ Tau*. Les rougissements de 27 céphéides sont donnés dans le tableau sous forme d'excès E (G — I); pour les trois céphéides d'Oosterhoff soupçonnées d'avoir un compagnon, les rougis-

sements sont donnés entre parenthèses. Le tableau donne aussi les excès de couleur déterminés par Kron ([5]), Kraft ([6]) et Oosterhoff ([7]) ainsi que ceux déduits des amas. On a posé

$$E(G - I) = 1{,}90\,E(B - V) = 1{,}87\,E(P - V).$$

La colonne E KS I donne les résultats directs de Kron et Svolopoulos. La colonne E KS II donne les excès déduits des mesures de ces auteurs par application de ma méthode (pour δ *Cep*, η *Aql*, α *UMi*, on a utilisé les mesures de Stebbins). Mes excès de couleur sont inférieurs à ceux de Kron et Svolopoulos de 0,07 en moyenne (0,11 si l'on ne tient pas compte de *AL Vir*). Il en va de même avec Kraft et Oosterhoff, mais les écarts sont respectivement de 0,03 et 0,06 m.

Pour les étoiles d'amas, je trouve au contraire un excès trop grand, en moyenne, de 0,03 m.

Dans l'ensemble, l'accord avec les différents auteurs est excellent. Notons que les écarts seraient deux fois plus faibles si les excès étaient donnés en (B — V).

Une prochaine publication portera sur les excès d'ultraviolet et sur quelques céphéides particulières.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) STEBBINS et WHITFORD, *Astrophys. J.*, 102, 1945, p. 318.
(2) STEBBINS et KRON, *Astrophys. J.*, 123, 1956, p. 440.
(3) KRON, *Pub. Astron. Soc. Pacific*, 70, 1958, p. 561.
(4) CANAVAGGIA, *Ann. Astrophys.*, 18, 1955, p. 431.
(5) KRON et SVOLOPOULOS, *Pub. Astron. Soc. Pacific*, 71, 1959, p. 126.
(6) KRAFT, *Astrophys. J.*, 132, 1960, p. 404.
(7) OOSTERHOFF, *B. A. N.*, 15, 1960, p. 199.

(Observatoire de l'Université de Bordeaux, Floirac, Gironde.)

ASTROPHYSIQUE. — *Influence des termes de nombres quantiques élevés dans le calcul des fonctions de partition et de la population des niveaux.* Note (*) de Mme **Claude Van't Veer-Menneret**, transmise par M. André Danjon.

Dans les conditions régnant dans les atmosphères stellaires, le calcul à quelques centièmes près de la population des niveaux atomiques est possible sans faire intervenir la contribution des termes de nombres quantiques élevés.

La détermination de la population des niveaux atomiques dans une atmosphère stellaire est indispensable au calcul des intensités des raies spectrales formées dans cette atmosphère. Or la difficulté réside dans le calcul des fonctions de partition, nécessaire à celui des populations de niveaux.

La fonction de partition d'un atome r fois ionisé se présente sous la forme d'une série non convergente :

(1) $$u_r = \sum_{s=1}^{\infty} g_{r,s}\, e^{-\frac{\chi_{r,s}}{kT}}$$ [notations d'Unsöld ([1])].

Certains auteurs (a) en limitent le calcul aux premiers termes ([2]). Mais d'autres (b) tiennent compte de la contribution des états très excités non détruits par le champ interatomique. Soit n le nombre quantique total d'un état excité. Unsöld ([3]) admet la suppression des états de rang supérieur à n^* donné par

(2) $$\log n^* = 1{,}620 + \frac{2}{3}\log Z - \frac{1}{6}\log P_e\,\theta, \qquad \theta = \frac{5\,040}{T}.$$

La fonction de partition dépend alors non seulement de la température mais aussi de la densité. La technique (b) est ainsi beaucoup plus laborieuse.

Notre but est de montrer que, bien que les deux méthodes conduisent à des valeurs des fonctions de partition pouvant différer d'un facteur 2, elles conduisent à des populations des niveaux atomiques en accord à quelques centièmes près.

La technique (b) revient à diviser ainsi les fonctions de partition :

$$u_r = u'_r + u^*_r,$$

avec

$$u'_r = \sum_{s=1}^{n'} g_{r,s}\, e^{-\frac{\chi_{r,s}}{kT}} \quad \text{et} \quad u^*_r = \sum_{s=n'}^{n^*} g_{r,s}\, e^{-\frac{\chi_{r,s}}{kT}}$$

$u_{r+1} \sim u'_{r+1}$, car $\chi_{r+1} > \chi_r$ (potentiel d'ionisation), n' est choisi assez grand pour avoir $\chi_{r,s} \simeq \chi_r$, d'où

$$u^*_r \simeq e^{-\frac{\chi_r}{kT}}\mu \sum_{n'}^{n^*} n^2 \simeq e^{-\frac{\chi_r}{kT}}\mu\,\frac{n^*(n^*+1)(2n^*+1)}{6}$$

car $n^* \gg n'$, μ est la multiplicité.

Nous diviserons de la même manière la population globale de l'atome r fois ionisé, en supposant qu'il se partage entre les états r et $r+1$:

$$\frac{N'_r}{N_r + N_{r+1}} = \frac{N'_r}{N_{tot}} = \frac{u'_r}{D}, \tag{3}$$

$$\frac{N^*_r}{N_{tot}} = \frac{u^*_r}{D}, \tag{4}$$

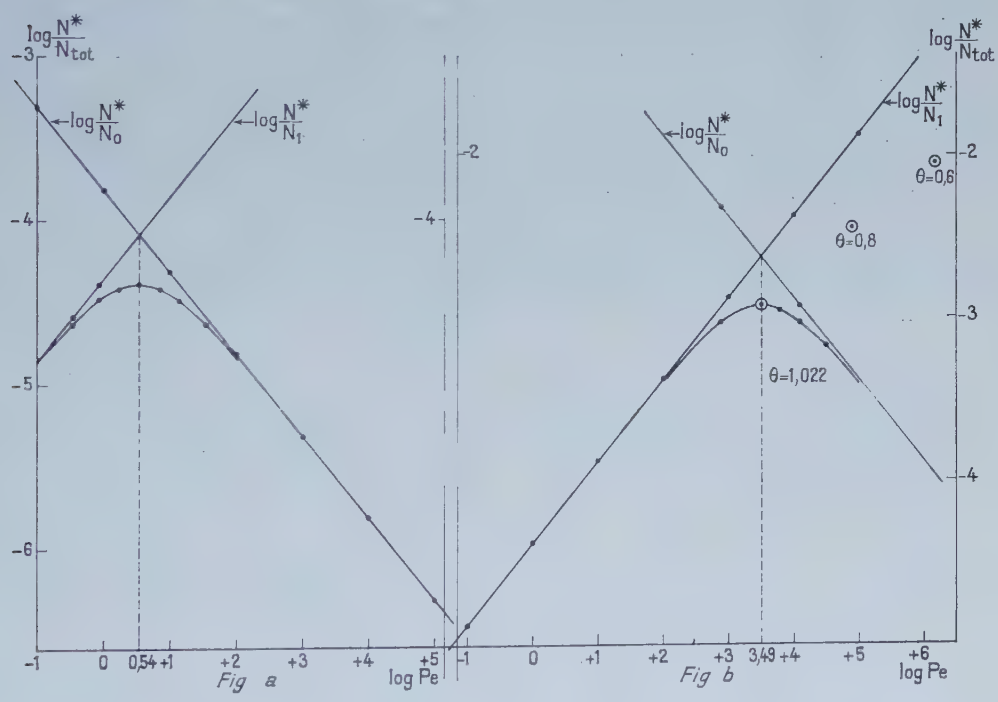
avec

$$D = u'_r + u^*_r + u'_{r+1}.2.(2\pi m)^{\frac{3}{2}}(kT)^{\frac{5}{2}} h^{-3} P^{-1} \exp\left(-\frac{\chi_r}{kT}\right) \quad (^1)$$

et

$$\frac{N_{r+1}}{N_{tot}} = \frac{u'_{r+1}.2.(2\pi m)^{\frac{3}{2}}(kT)^{\frac{5}{2}} h^{-3} P^{-1} \exp\left(-\frac{\chi_r}{kT}\right)}{D}.$$

Nous avons étudié la variation de (4) pour une température donnée, en fonction de la pression électronique P_e, et pour différents potentiels d'ionisation. Les figures ci-dessous illustrent cette étude. Les droites correspondent



Variation de $\log \frac{N^*}{N_{tot}}$.

a. Pour le silicium, dans le cas solaire :

$\theta = \frac{5\,040}{T} = 1{,}022$, $u_0 = 9{,}9$, $u_1 = 5{,}7$ ([4]); $\chi_r = 8{,}11$, $\mu = 1{,}12$.

b. Pour le sodium, dans le cas solaire :

$u_0 = 2{,}1$, $u_1 = 1$ ([4]); $\chi_r = 5{,}12$, $\mu = 2$.

Les points entourés représentent les maximums de la fonction pour trois valeurs différentes de la température et de la pression électronique.

aux deux cas extrêmes d'ionisation pratiquement nulle et pratiquement totale. On peut prouver facilement que le maximum de la fonction (4) pour un χ_r donné, correspond exactement à la demi-ionisation. Il se produit ici pour des pressions électroniques de l'ordre de celles d'une atmosphère stellaire normale. Et sa valeur est très faible comparée à celle de la population globale. Sachant que, au maximum :

$$\log\frac{N_{r+1}}{N_r} = 9,079 - \frac{5}{2}\log\theta - \chi_r\theta + \log\frac{u_{r+1}}{u_r} - \log P_e = 0,$$

on a

$$\log\left(\frac{N_r^*}{N_{tot}}\right)_{max} = \log\frac{N_r^*}{2\,N_r} = -4,997 + \log\mu + 2\log\theta + \frac{1}{2}\log P_e - \log u_{r+1}.$$

En un point de la courbe, nous avons ionisation partielle quelconque, soit $N_{r+1} = x\,N_r$, d'où

$$\log\frac{N_r^*}{N_{tot}} = \log\frac{N_r^*}{N_r} - \log(x+1) = \log\frac{N_r^*}{N_{r+1}} - \log\frac{x+1}{x}.$$

ce qui nous donne la courbe et ses asymptotes. L'abscisse du maximum dépend fortement du potentiel d'ionisation. Même dans le cas très défavorable des naines blanches, étoiles à haute densité et forte température, la contribution maximale reste négligeable, de l'ordre de 10^{-2}.

Nous pouvons conclure que, contrairement à ce qui se produit pour les fonctions de partition, les termes de rang élevé ont peu d'influence sur la détermination de la population des niveaux atomiques. Et ceci semble vrai pour tous les types d'atmosphères stellaires chaudes (type B) ou froides (type solaire) et aussi pour un large intervalle de densité des géantes aux naines blanches.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) UNSÖLD, *Physik der Sternatmosphäre*, 2e éd.
(2) HUNGER, *Z. Ap.*, 36, 1955, p. 42.
(3) UNSÖLD, *Z. Ap.*, 24, 1947, p. 355.
(4) CLAAS, *R. A. O. U.*, 12, 1951.

ASTROPHYSIQUE. — *Observations spectrographiques effectuées avec la caméra électronique d'étoiles en contraction gravitationnelle ayant un excès de rayonnement ultraviolet.* Note (*) de M. **Merle F. Walker**, présentée par M. André Lallemand.

Pendant l'année 1960 la caméra électronique a été utilisée à l'Observatoire Lick et plusieurs améliorations ont été réalisées. Un dispositif semi-automatique d'alimentation en air liquide a été mis au point, la pompe à titane a été mise en service, les plaques nucléaires sont conservées sous vide avant usage, une extrême propreté a été obtenue lors de la préparation du tube, enfin les effets corona ont été éliminés autour du tube pendant la pose. Grâce à ces améliorations il est maintenant possible d'utiliser la même photocathode pendant deux nuits consécutives et d'exposer chaque plaque dans les meilleures conditions probablement pour des poses atteignant une durée de 6 h avant que le noircissement parasite devienne excessif. Avec l'amélioration du rapport signal/bruit qui en résulte il est possible d'obtenir des spectres pour des magnitudes $m_{pg} = 16$ avec la caméra électronique utilisant la chambre de 50 cm (20 pouces) du spectrographe au foyer coudé du télescope de 3 m (120 pouces) de l'Observatoire Lick, la dispersion étant 48 Å/mm sur la photocathode et 65 Å/mm sur la plaque [1].

Un des groupes d'objets les plus intéressants à observer avec la caméra électronique est celui des étoiles faibles en contraction gravitationnelle de la nébuleuse d'Orion et de NGC 2264 qui sont connues comme ayant un excès de rayonnement ultraviolet. Cet excès a été découvert par des moyens photographiques par Haro [2] et indépendamment par Walker [3] par des observations photoélectriques. Haro et Herbig [2] ont montré que cet excès ne peut s'expliquer au moyen de l'émission de la série de Balmer si la région émettrice est optiquement mince. Cependant Böhm [4] trouve que cet excès peut être expliqué par ce moyen si les raies de Balmer sont produites dans une couche optiquement épaisse et si le spectrographe utilisé possède un pouvoir de résolution trop faible (430 Å/mm à H_γ). D'autre part, Ambartsumian [5], [6] conclut qu'il est nécessaire de supposer que l'excès ultraviolet est produit par une cause encore inconnue. L'observation de ces objets avec une grande dispersion était donc désirable. Cinq étoiles ayant un excès ultraviolet ont été observées. Ce sont dans l'ordre décroissant de l'excès : *VY Ori*, *LT Ori*, *MO MON*, *YY Ori*, *IP MON*. En général, les spectres sont semblables à ceux des autres étoiles du type *T Tau*; montrant les raies brillantes de l'hydrogène, de Ca II, quelquefois Fe I, Ti II et He I. Pour au moins trois étoiles *VY Ori*, *MO MON* et *YY Ori*, on trouve avec le spectre d'absorption de type avancé un spectre continu qui le recouvre totalement ou partiellement.

Un spectre continu bleu est peut-être présent aussi dans *LT Ori* mais la plaque est sous-exposée et il est difficile d'estimer si le spectre d'absorption est anormalement faible.

La caractéristique la plus remarquable de ces spectres est la présence d'un déplacement vers le rouge des raies en absorption de l'hydrogène (et dans un cas du Ca II.K) dans *LT Ori*, *MO MON* et *YY Ori*. Cependant aucun déplacement vers le rouge n'a pu être mis en évidence pour *VY Ori* mais il doit être également présent puisque pour cette étoile comme pour *MO MON* et *YY Ori* les premiers termes de la série de Balmer en émission sont déplacés vers le violet d'une quantité qui atteint environ —100 à — 170 km/s pour H_δ et qui décroît lorsque le nombre quantique croît, pour devenir constant vers H_{10} et H_{12} en prenant la valeur qui donne la vitesse de l'amas déterminée par les raies d'absorption. Les vitesses données par les raies d'absorption sont de + 150 à + 200 km/s et il apparaît clairement que ces étoiles à l'inverse de la majorité des étoiles du type *T Tauri* sont le siège d'une chute de matière sur l'étoile qui est plus importante que l'éjection de matière par l'étoile ([7]). Les phénomènes qui se produisent sur ces objets sont très compliqués et très instables comme le prouve les plaques obtenues avec *YY Ori* prises à 24 h d'intervalle. La première plaque montre les raies de l'hydrogène en absorption « normalement » déplacées vers le rouge, tandis que sur la deuxième plaque ces raies ont disparu et ont été remplacées par des raies d'absorption de l'hydrogène beaucoup plus étroites correspondant à une vitesse de — 108 km/s. La vitesse correspondante à l'émission de H_δ est d'environ — 160 km/s sur les deux plaques. Ce qui suggère que l'absorption déplacée vers le rouge est toujours présente bien que non visible. Ce qu'on observe, déplacé vers le violet, est une nouvelle couche en expansion plutôt qu'un renversement du flux de matière dans la couche qui tombe sur l'étoile. Par suite de difficultés d'origine optique et provenant du réseau employé, il n'a pas été possible d'obtenir des vitesses radiales avec assez de sécurité pour assurer que les vitesses déterminées par les raies en émission pour les termes élevés de la série de Balmer coïncident avec les vitesses déterminées par des raies en absorption, mais on peut affirmer qu'elles sont approximativement les mêmes.

La nature de l'excès de rayonnement ultraviolet ne peut pas encore être expliquée clairement. Les tracés spectrophotométriques obtenus avec *VY Ori*, *MO MON* et *YY Ori* montrent que dans chaque cas ce rayonnement commence à 3 800 Å, donc cet excès ne peut être expliqué par le mélange des raies de Balmer en émission elles-mêmes puisqu'elles sont résolues jusqu'à H_{17} ou H_{18}. Puisque la self-absorption joue un rôle important dans ces étoiles il est possible que l'excès de rayonnement soit produit par les ailes des raies dont les intensités centrales sont beaucoup diminuées. Mais les faits que les raies de Balmer en émission au-delà de H_{10} ne sont pas déplacées par self-absorption, que *LT Ori* a un excès ultraviolet de 1 mg

sans avoir de raies en émission au-delà de H_ε et que H_ζ et H_ε en émission n'ont pas de déplacement vers le violet, sont contre cette interprétation. D'autres observations sont donc nécessaires mais un accroissement de la dispersion n'aiderait pas la solution du problème car dans ces observations nous sommes déjà limités par la largeur intrinsèque des raies, la demi-largeur en intensité des raies de Balmer pour *VY Ori* atteint 3,6 Å.

Il sera nécessaire d'étudier la distribution de l'intensité du côté des courtes longueurs d'onde de la limite de Balmer ou de Paschen et d'étudier plus à fond des objets tels que *LT Ori* qui possède un grand excès ultraviolet et pour lequel l'émission de la série de Balmer est faible ou absente. Il serait intéressant de s'assurer si cet excès de rayonnement ultraviolet n'est pas la conséquence de chute de matière sur ces étoiles. Enfin il a été trouvé dans des observations photoélectriques non encore publiées par l'auteur que *YY Ori* pour laquelle on a trouvé dans le bleu le spectre continu le plus intense, se place juste au-dessous ou sur la séquence principale des étoiles de l'amas d'Orion. Cette constatation confirme la conclusion de Varasavsky ([8]) que l'anomalie de « Walker » : l'existence d'étoiles faibles en état de contraction gravitationnelle près de la séquence principale, peut s'expliquer par la présence d'un spectre continu dans le bleu.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) A. Lallemand, M. Duchesne et M. F. Walker, *Publ. A. S. P.*, 72, 1960, p. 268.
([2]) G. Haro et G. H. Herbig, *Bol. Obs. Tonantzintla y, Tacubaya*, nº 12, 1955, p. 33.
([3]) M. F. Walker, *Ap. J.*, Suppl. 2, nº 23, 1956.
([4]) K. H. Bohm, *Z. P. A.*, 43, 1957, p. 245.
([5]) V. A. Ambartsumian, *Communications, Burakan Obs.*, nº 13, 1954.
([6]) V. A. Ambartsumian, *The Non-Stable Stars*, A Symposium at Burakan, 1957, p. 9 et 70.
([7]) G. H. Herbig, *Mém. Soc. Roy. Sc. Liège*, 20, 1958, p. 251.
([8]) C. M. Varasavsky, *Ap. J.*, 132, 1960, p. 354.

(*Observatoire Lick, Université de Californie.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la quantification en théorie pentadimensionnelle (approximation linéaire).* Note (*) de Mlle **Sylvie Lederer**, présentée par M. Louis de Broglie.

En quantifiant dans l'espace euclidien à cinq dimensions, le champ introduit par la représentation pentadimensionnelle de la particule de spin maximal 2, on quantifie en fait le champ unitaire de Jordan-Thiry à l'approximation linéaire, indépendamment du paramètre qui figure dans l'expression du premier.

1. *a.* Soit γ_{MN} (M, N = 1, ..., 5) le tenseur métrique de la variété riemannienne pentadimensionnelle considérée; le champ unitaire étant supposé quasi-euclidien, on écrit $\gamma_{MN} = \eta_{MN} + k_{MN}$, où η_{MN} est le tenseur de Minkowski (— — — + —). Les coordonnées sont choisies isothermes, et l'on adopte une équation de champ avec terme de masse, ce qui donne dans l'espace euclidien les relations approchées

$$(1) \qquad \partial^M k_{MN} - \frac{1}{2}\partial_N k = 0 \qquad (k \equiv \eta^{MN} k_{MN}),$$

$$(2) \qquad \partial^M \partial_M k_{NP} + \mu^2 k_{NP} = 0 \qquad (\mu^2 \neq 0).$$

b. On pose

$$K_{MN} = k_{MN} + \frac{b}{\mu^2}\partial_{MN} k + \left(b - \frac{1}{2}\right)\eta_{MN} k,$$

où b est un paramètre $\neq 3/8$; le champ ainsi obtenu répond aux conditions

$$(3) \qquad \partial^M K_{MN} = 0, \qquad K \equiv \eta^{MN} K_{MN} \neq 0.$$

La cylindricité et les équations (2) permettent d'écrire

$$(4) \qquad K_{MN}(\vec{x}) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int_{\Sigma^+} \left(\mathcal{K}_{MN}(\vec{q})\, e^{i\vec{q}.\vec{x}} + \mathcal{K}^*_{MN}(\vec{q})\, e^{-i\vec{q}.\vec{x}}\right) d\sigma,$$

Σ^+ désigne la nappe positive de la 3-sphère Σ d'équations $q_5 = 0$, $q^N q_N - \mu^2 = 0$; $d\sigma$ est l'élément de volume de Σ. D'après (3) $\mathcal{K}_{MN}$ peut prendre la forme

$$(5) \qquad \mathcal{K}_{MN}(\vec{q}) = \sum_{i,j} C(i, j, \vec{q})\, n_M\, n_N^{(j)} \qquad (i, j = 1, 2, 3, 5),$$

où $C(i, j, \vec{q}) = C(j, i, \vec{q})$ et où $(\vec{n}^{(j)})$ est un système orthonormé de quatre vecteurs du genre espace, situés dans le plan tangent à Σ en q :

$$\vec{n}^{(i)}.\vec{n}^{(j)} = -\delta^{ij}, \qquad \vec{n}^{(i)}.\vec{q} = 0, \qquad \vec{n}^{(5)} = \vec{\xi} \qquad (\xi^M = \delta^{M5},\ \xi = \sqrt{|\gamma_{55}|}).$$

c. Les coefficients $C(i, j, \vec{q})$ devenant des opérateurs, on pose les relations de commutation

$$[C(i, j, \vec{q}), C(l, m, \vec{q}')] = 0,$$
$$[C^*(i, j, \vec{q}), C(l, m, \vec{q}')] = (\delta_{im}\delta_{jl} + \delta_{jm}\delta_{il} - B\,\delta_{ij}\delta_{lm})\,\delta_\Sigma(\vec{q}, \vec{q}');$$

B est un coefficient dépendant de b, δ_Σ la distribution de Dirac relative à Σ.

On obtient ainsi à l'aide de (5) et (4), $\Big[$ $D(\vec{x})$ étant le propagateur défini par

$$D(\vec{x}) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int_{\Sigma+} \left(e^{-i\vec{q}.\vec{x}} - e^{i\vec{q}.\vec{x}}\right) d\sigma \Big],$$

$$\left[K_{MN}(\vec{x}), K_{PR}(\vec{x}')\right] = (P_{MP}P_{NR} + P_{MR}P_{NP} - BP_{MN}P_{PR})\, D(\vec{x} - \vec{x}') \qquad \left(P_{MP} \equiv \eta_{MP} + \frac{1}{\mu^2}\partial_{MP}\right).$$

A partir de cette expression, on calcule le commutateur $\left[k_{MN}(\vec{x}), k_{PR}(\vec{x}')\right]$, et l'on constate que celui-ci sera indépendant de b si $2B = d(8b-3)^2 + 1$, d étant un facteur numérique : dans ce cas

$$\left[k_{MN}(\vec{x}), k_{PR}(\vec{x}')\right] = \Big\{ P_{MP}P_{NR} + P_{MR}P_{NP} - \frac{1-3d}{2} P_{MN}P_{PR} - 2d\left(\frac{3}{\mu^4}\partial_{MNPR} + \eta_{MN}\eta_{PR}\right)\Big\} D(\vec{x} - \vec{x}').$$

2. *a*. La partie principale du tenseur de courbure s'écrit

$$H_{MN,PQ} = -\frac{1}{2}\overline{\sum}\partial_{MP}k_{NQ} \qquad \left(\overline{\sum_{MPNQ}} \equiv 4 \underset{MN}{\wedge} \underset{PQ}{\wedge}\right),$$

d'où

$$\left[H_{MN,PQ}(\vec{x}), H_{RS,TV}(\vec{x}')\right]$$
$$= \frac{1}{4}\Big\{\overline{\sum}\partial_{MR}\eta_{NS}\overline{\sum}\partial_{PT}\eta_{QV} + \overline{\sum}\partial_{MT}\eta_{NV}\overline{\sum}\partial_{PR}\eta_{QS} - \frac{d+1}{2}\overline{\sum}\partial_{MP}\eta_{NQ}\overline{\sum}\partial_{RT}\eta_{SV}\Big\} D(\vec{x} - \vec{x}').$$

b. L'espace-temps riemannien étant muni de la métrique

$$g_{\mu\nu} = \sqrt{|\gamma_{55}|}\left(\gamma_{\mu\nu} - \frac{\gamma_{\mu 5}\gamma_{\nu 5}}{\gamma_{55}}\right) \qquad (\mu, \nu = 1, \ldots, 4)$$

soit, en première approximation,

$$g_{\mu\nu} = \eta_{\mu\nu} + h_{\mu\nu}, \qquad h_{\mu\nu} \equiv k_{\mu\nu} - \frac{1}{2}k_{55}\eta_{\mu\nu},$$

on a pour la partie principale de son tenseur de courbure

$$\left[H^*_{\mu\nu,\rho\sigma}(\vec{x}), H^*_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\vec{x}')\right]$$
$$= \frac{1}{4}\Big\{\overline{\sum}\partial_{\mu\alpha}\eta_{\nu\beta}\overline{\sum}\partial_{\rho\gamma}\eta_{\sigma\delta} + \overline{\sum}\partial_{\mu\gamma}\eta_{\nu\delta}\overline{\sum}\partial_{\rho\alpha}\eta_{\sigma\beta} - \frac{9d+5}{8}\overline{\sum}\partial_{\mu\rho}\eta_{\nu\sigma}\overline{\sum}\partial_{\alpha\gamma}\eta_{\beta\delta}\Big\} D(\vec{x} - \vec{x}').$$

Le potentiel électromagnétique étant en première approximation $\varphi_\mu = -k_{5\mu}$, on retrouve pour celui-ci et pour le champ électromagnétique, les relations habituelles :

$$\left[\varphi_\mu(\vec{x}), \varphi_\nu(\vec{x}')\right] = -P_{\mu\nu}D(\vec{x} - \vec{x}'),$$
$$\left[\varphi_{\mu\nu}(\vec{x}), \varphi_{\rho\sigma}(\vec{x}')\right] = \overline{\sum}\eta_{\nu\sigma}\partial_{\mu\rho}D(\vec{x} - \vec{x}').$$

c. Si l'on choisit $d = -1/9$, et si $a = 0$, valeur qui correspond à la quantification faite par P. Droz-Vincent [1], on obtient les mêmes résultats que ce dernier. Pour cette valeur de d, on a $9\,B = 8\,b(3 - 4\,b)$.

Dans le cas où $k = 0$, $K_{MN} \equiv k_{MN}$; en prenant $d = 0$, d'où $B = 1/2$, on a bien des relations de commutation compatibles avec la trace nulle. Ceci correspondrait à une quantification calquée sur celle qu'effectue A. Capella [2] sans terme de masse.

3. On a montré dans une Note précédente [3], que les équations de la particule de spin maximal 2 s'écrivent de façon synthétique dans l'espace euclidien à cinq dimensions en faisant intervenir le champ

$$\Phi_{MN} \equiv k_{MN} + \frac{3a}{2(1+4a)}\,\frac{1}{\mu^2}\,\partial_{MN}\,k - \frac{1+a}{2(1+4a)}\,\eta_{MN}\,k.$$

Ce champ ne diffère pas du champ K_{MN} qu'on vient de quantifier, comme on le voit en faisant

$$b = \frac{3a}{2(1+4a)}.$$

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) P. Droz-Vincent, *Thèse Doctorat 3e cycle*, Paris, 1959.

(2) A. Capella, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2140.

(3) S. Lederer, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3946.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La précession du spin des particules dans un champ quelconque.* Note (*) de M. **Henri Bacry**, présentée par M. Louis de Broglie.

Divers auteurs [1] ont cherché l'équivalent relativiste de l'équation

$$\frac{d\vec{\sigma}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}, \tag{1}$$

décrivant le mouvement d'un doublet magnétique dans un champ $\vec{B}$. Le résultat récent le plus remarquable est celui de Bargmann, Michel et Telegdi [2] qui ont proposé comme équation

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{e}{m}\frac{g}{2}\mathrm{F}.\sigma + \left(\frac{g}{2} - 1\right)(\sigma.\mathrm{F}.u)\,u, \tag{2}$$

où σ est le quadrivecteur polarisation, τ le temps propre et où le point désigne la multiplication contractée, la contraction se faisant sur les indices les plus voisins.

L'auteur de la présente Note s'est efforcé de trouver tout d'abord des définitions rigoureuses des moments multipolaires en Relativité restreinte [3]. Ces définitions servent ici à trouver l'équation qui généralise (2) *dans le cas de champs quelconques.*

1. *Rappel des principaux résultats de* [3]. — On considère un ensemble de charges q_i groupées autour d'une ligne d'univers L_0 décrite par la fonction $x(\tau)$. La charge q_i a une trajectoire décrite par la fonction $x(\tau) + \xi_i(\tau)$. Le lagrangien de l'ensemble s'écrit

$$\mathcal{L} = (\mathcal{L}_0 x, \dot{x}, \xi_i, \dot{\xi}_i) - \sum_i q_i(\dot{x}^\mu + \dot{\xi}_i^\mu)\,\mathrm{A}_\mu(x + \xi_i), \tag{3}$$

où $\mathcal{L}_0$ est la partie du lagrangien décrivant l'interaction des charges q_i (on ne fait ainsi aucune hypothèse sur l'origine de la masse). Si l'on pose

$$p_\mu = \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial \dot{x}^\mu}, \tag{4}$$

$$p_{i,\mu} = \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial \dot{\xi}_i^\mu}, \tag{5}$$

on aboutit à l'aide d'un développement limité aux équations d'Euler suivantes :

$$\dot{p} = \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial x} + (q\dot{x} + \dot{\delta}).\mathrm{F} + (\delta \otimes \dot{x} + m).(\nabla \mathrm{F}) + \text{termes en } \partial_\alpha \partial_\beta \mathrm{F} + \ldots, \tag{6}$$

$$\dot{p}_{i,\mu} = \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial \xi_i^\mu} + q^i(\dot{x}^\nu + \dot{\xi}_i^\nu)\,\mathrm{F}_{\nu\mu} + q_i \xi_i^\lambda (\dot{x}^\nu + \dot{\xi}_i^\nu)\,\partial_\lambda \mathrm{F}_{\sigma\mu} + \ldots, \tag{7}$$

où

$$q = \sum q_i, \tag{8}$$

(9) $$\delta = \sum q_i \xi_i,$$

(10) $$m = \sum q_i \xi_i \otimes \dot{\xi}_i;$$

$M = \delta \otimes x + m$ est le moment dipolaire relativiste.

2. Si l'on tient compte des invariances suivantes pour $A = 0$:

(α) invariance par translation;

(β) invariance par rotation;

(γ) invariance par changement de ligne L_0, on a

(α) $$\dot{p} = 0,$$

(β) $$\dot{J} = \frac{d}{d\tau}\left[x \wedge p + \sum \xi_i \wedge p_i\right] = \frac{d}{d\tau}(L + S) = 0,$$

(γ) $$\frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial x} = \sum \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial \xi_i} - p - \sum p_i = 0.$$

Cela conduit à définir J comme le moment cinétique total, puis

(11) $$\sigma = \frac{J^*.p}{m} = \frac{S^*.p}{m}$$

comme le vecteur polarisation (l'astérisque désigne le tenseur adjoint, m la longueur de p). On a alors

(12) $$J = y \wedge p - \frac{1}{m}(\sigma \wedge p)^*$$

et

(13) $$\sigma.p = (x - y).p = 0,$$

où

(14) $$\lambda = x - y = -\frac{S.p}{m^2}$$

décrit le caractère bilocal de la théorie ([1]).

3. Il est facile alors de montrer qu'on a (en se bornant aux termes dipolaires d'une part, aux dérivées premières du champ d'autre part) :

(15) $$m\dot{\sigma} = \sum \left\{ \xi_i \wedge \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial \xi_i} + \dot{\xi}_i \wedge p_i + q_i \xi_i \wedge [(\dot{x} + \dot{\xi}_i).F] \right\}^* .p$$
$$+ [-(\lambda \wedge p)^* + \frac{1}{m}(\sigma \wedge p)].[(q\dot{x} + \dot{\delta}).F + M.(\nabla F)].$$

On peut montrer qu'on a

(16) $$\sum q_i \{\xi_i \wedge [(\dot{x} + \dot{\xi}_i).F]\}^*.p = (M \wedge F)^*.p$$

où

(17) $$(M \wedge F)_{\alpha\beta} = g^{\mu\nu}(M_{\alpha\mu} F_{\nu\beta} - M_{\beta\mu} F_{\nu\alpha}).$$

Si u désigne la vitesse du centre de gravité des charges, on a ([3])

(18) $$M_{O'} = M_O + \frac{q}{2} O'O \wedge u,$$

à condition que M soit antisymétrique.

Dans ce cas on peut définir un *vecteur-polarisation électromagnétique* :

(19) $$W = M^{*}.u,$$

(20) $$M = -(w \wedge u)^{*},$$

(21) $$W.u = 0.$$

Portant dans (15) on aboutit au résultat

(22) $$m\dot{\sigma} = \sum \left\{ \xi_i \wedge \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial \xi_i} + \dot{\xi}_i \wedge p_i \right\}^{*} .p + [(w \wedge u) \wedge F].p + \left[\frac{q}{m}(\sigma \wedge p) - q(\lambda \wedge p)^{*} \right].(u.F) + \left[\frac{1}{m}(\sigma \wedge p) - (\lambda \wedge p)^{*} \right].[(\nabla F^{*}).(w \otimes u)].$$

Si l'on fait de plus les hypothèses suivantes : premier terme nul, $\lambda = 0$, $p = mu$, $w = g(q/2m)\sigma$, on aboutit à l'équation de Bargmann-Michel-Telegdi généralisée :

(23) $$\dot{\sigma} = \frac{e}{m}\left[\frac{g}{2} F.\sigma + \left(\frac{g}{2} - 1 \right)(\sigma.F.u)\, u \right] - \frac{g}{2m}\frac{e}{m}(\sigma \wedge u).[(\nabla F^{*}).(\sigma \otimes u)].$$

(*) Séance du 10 juillet 1961.
(1) H. A. Kramers, *Quantum Mechanics*, 1957, p. 226.
(2) Bargmann, Michel et Telegdi, *Phys. Rev. Let.*, 2, 1959, p. 435.
(3) H. Bacry, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3414.
(4) Halbwachs, *Théorie relativiste des fluides à spin*, Gauthier-Villars, Paris.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur le travail minimal de séparation de deux gaz parfaits.* Note (*) de M. **Raymond Marchal**, présentée par M. Francis Perrin.

On étudie l'influence des fluctuations de composition du mélange gazeux dans une cascade de séparation isotopique et l'on constate que, même pour une cascade comportant un très grand nombre de nœuds, cette influence reste négligeable.

Dans une Note précédente [1] nous avons calculé le travail de séparation isotherme de deux gaz parfaits soumis à un champ de forces centrifuges et retrouvé ainsi la formule déduite de la notion de cloison semi-perméable. Mais la composition des tranches de gaz infiniment minces considérées est soumise à des fluctuations susceptibles de provoquer une augmentation du travail de séparation dont nous évaluons ci-dessous l'ordre de grandeur.

1. Un dispositif de séparation isotopique basé sur l'action de la force centrifuge suppose une cascade de roues analogues à celle qui a été antérieurement considérée, le prélèvement de richesse x opéré dans chaque tranche de la roue de rang p étant conduit à la roue, postérieure ou antérieure, alimentée par du gaz à la richesse x. Si, par suite des fluctuations, la richesse de cette tranche est $x + dx$, les gaz R′ et R″ sont aux pressions partielles $p'_0 + dp'$ et $p''_0 - dp'$ respectivement ($p'_0 + p''_0 = p_0$). Ce mélange à introduire dans la roue x, ramené préalablement à la pression p_0, occupe le volume $V_0 = 2\pi r\, dr\,[(p' + p'')/p_0]$. L'énergie nécessaire pour ramener par voie isotherme réversible le gaz R′ de $p'_0 + dp'$ à p'_0 étant $-(1/2)\, dp' dV_0$ vaut $(1/2)\,(p_0 V_0/x)\, dx^2$, compte tenu des relations $dV_0 = -(V_0/p'_0)\, dp'$, $p'_0 = x p_0$ et $dx = dp'/p_0$.

Pour l'ensemble des deux gaz, la perte d'énergie utilisable due à la variation dx de richesse est donc

$$\Delta E = \frac{1}{2} p_0 V_0\, dx^2 \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{1-x}\right) = \frac{p_0 V_0\, dx^2}{2x(1-x)}.$$

2. La condensation relative $\varepsilon' = dp'/p'$ définie par l'écart de pression relatif dp'/p' observé sur le gaz R′ par suite des fluctuations a une probabilité de réalisation donnée par

$$P'(\varepsilon')\, d\varepsilon' = \sqrt{\frac{n'}{2\pi}}\, e^{-\frac{n'\varepsilon'^2}{2}}\, d\varepsilon'$$

le gaz R″ présentant de son côté une condensation relative ε''.

Le titre, qui devrait être $x = p'/(p' + p'')$, devient

$$x + dx = \frac{p'(1+\varepsilon')}{p'(1+\varepsilon') + p''(1+\varepsilon'')},$$

d'où

$$dx = \frac{p'}{p'+p''}\,\frac{(1-x)(\varepsilon'-\varepsilon'')}{1+x\varepsilon'+(1-x)\varepsilon''} \simeq x(1-x)(\varepsilon'-\varepsilon'').$$

3. Calculons maintenant la valeur moyenne de dx^2, soit $\overline{dx}^2$.

On a

$$dx^2 = [x(1-x)]^2(\varepsilon'^2+\varepsilon''^2-2\varepsilon'\varepsilon'').$$

S'il n'y a pas de corrélation entre ε' et ε'', $\overline{\varepsilon'\varepsilon''} = 0$. Par ailleurs, n' étant le nombre de molécules d'espèce R' contenues dans le volume considéré :

$$\overline{\varepsilon}'^2 = \frac{1}{n'},$$

d'où

$$d\overline{x}^2 = [x(1-x)]^2\left(\frac{1}{n'}+\frac{1}{n''}\right).$$

En désignant par n le nombre de molécules contenues dans l'unité de volume à la pression p_0 (si $p_0 = 101$ pz, T = 20°C, $n = 2{,}7.10^{19}/\text{cm}^3$), on a

$$n' = 2\pi r\,dr\,n\frac{p'}{p_0} = 2\pi r\,dr\,n\,x\frac{p'+p''}{p_0},$$

$$n'' = 2\pi r\,dr\,n(1-x)\frac{p'+p''}{p_0};$$

d'où

$$d\overline{x}^2 = \frac{x(1-x)}{2\pi r\,dr\,n}\,\frac{p_0}{p'+p''}.$$

4. En portant dans l'expression de ΔE, on trouve

$$\Delta E = \frac{p_0}{2n}.$$

La perte d'énergie utilisable est donc, pour chaque tuyau de connection, indépendante du volume transféré, ce qui paraît naturel puisque la valeur moyenne de la condensation relative décroît lorsque le volume transféré augmente. L'effet des fluctuations ne se manifeste qu'aux nœuds du réseau et se trouve proportionnel au nombre d'interconnections. Cet effet reste très faible en valeur absolue puisque pour $p_0 = 100$ pz $= 10^6$ baryes, on trouve, pour un nœud :

$$\Delta E = \frac{10^6}{5{,}4.10^{19}} = 2.10^{-14}\ \text{ergs}.$$

Même pour une cascade comportant 10^5 nœuds, ce nombre resterait négligeable. Il paraît donc établi que le prix croissant de la séparation isotopique lorsque les isotopes sont de moins en moins différents (UF_6) ne saurait être attribué à l'effet des fluctuations.

5. Si l'on s'attache à l'effet séparateur d'une roue tournant à 300 m/s et contenant deux UF_6 d'espèces 235 et 238 à pressions partielles égales

au repos ($x = 0,5$), on trouve : sur la périphérie $x = 0,49$ et sur l'axe $x = 0,506$. Si l'écart de masse entre les deux gaz était 10 % on trouverait respectivement 0,473 et 0,621. Tout étage de séparation met en jeu, par suite des imperfections de réalisation, un travail supérieur de plusieurs ordres de grandeur au minimum qu'exige la théorie. Il semble donc qu'on puisse attribuer le coût croissant de la séparation isotopique, au fur et à mesure de l'amenuisement de la différence de masse, à ces imperfections dont l'effet s'accroît avec la longueur de la cascade.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3018.

THERMOCINÉTIQUE. — *Transfert de chaleur par mélange de liquide et de gaz en convection forcée turbulente avec faible vaporisation de la phase liquide.* Note (*) de MM. **Jean Huyghe** et **Henri Mondin**, transmise par M. Louis Néel.

Dans une Note précédente [1] on a étudié les propriétés thermiques d'un écoulement en double phase. Reprenant les notations et la définition des paramètres déjà utilisés, on recherche les caractéristiques hydrauliques de cet écoulement.

Le tube chauffant vertical du dispositif utilisé pour les expériences de transfert de chaleur est remplacé par un tube de verre de mêmes dimensions. Les essais se font à la température de 100°C qui régnait dans la section de mesure lors des expériences thermiques, et ils en reproduisent les conditions d'écoulement.

1. On observe à l'œil nu l'existence sur la paroi du tube d'un film liquide mince, animé d'une grande turbulence et s'écoulant à une vitesse beaucoup plus faible que celle du gaz.

Des photographies montrent l'existence de rides à l'interface liquide-gaz, ainsi que de gouttelettes de liquide en suspension dans le gaz sous la forme d'un brouillard animé d'une grande vitesse.

Des prises de vue avec une caméra ultra-rapide (2 000 images/s) permettent d'avoir une idée de la vitesse de propagation et des dimensions des rides : leur vitesse est de l'ordre de 1 m/s pour une vitesse du gaz de 20 m/s, leur largeur est de l'ordre du millimètre et leur distance de quelques millimètres.

2. Une notion essentielle à la connaissance de l'écoulement est la répartition du liquide entre film et brouillard.

Un dispositif destiné à capter le liquide en film est intercalé dans la section médiane du tube d'essai, à une distance suffisamment grande du point d'injection pour qu'un régime hydraulique stable soit établi. Ce dispositif consiste en une fente circulaire de largeur réglable d pratiquée dans la paroi du tube. L'expérience consiste, à partir d'une fente de largeur nulle, à augmenter progressivement d jusqu'à capter le film en totalité. La courbe représentative du débit liquide recueilli en fonction de d est donnée sur la figure 1. Le palier de la courbe correspond au débit liquide en film M_f.

Soit $\beta = M_f/M_l$ le rapport du débit massique en film au débit massique de liquide injecté. Des expériences systématiques ont permis de porter sur le graphique de la figure 2 les variations de β en fonction du titre en liquide x_l, pour différentes valeurs du débit massique de gaz.

3. L'épaisseur e du film liquide ne peut pas être calculée à partir du débit en film car on ignore quelle est la répartition des vitesses.

Pour mesurer cette épaisseur, on utilise une fine pointe métallique entraînée par une vis micrométrique et venant palper la surface du film. Le repérage des points de contact se fait visuellement. Le palpeur se déplaçant dans le sens de l'axe du tube vers la paroi, on observe la naissance brutale d'un sillage brillant et discontinu lorsque la pointe vient en contact avec la crête des rides. Lorsque la pointe atteint le creux des rides, le sillage disparaît et la pointe du palpeur apparaît en même temps avec netteté à travers le film liquide.

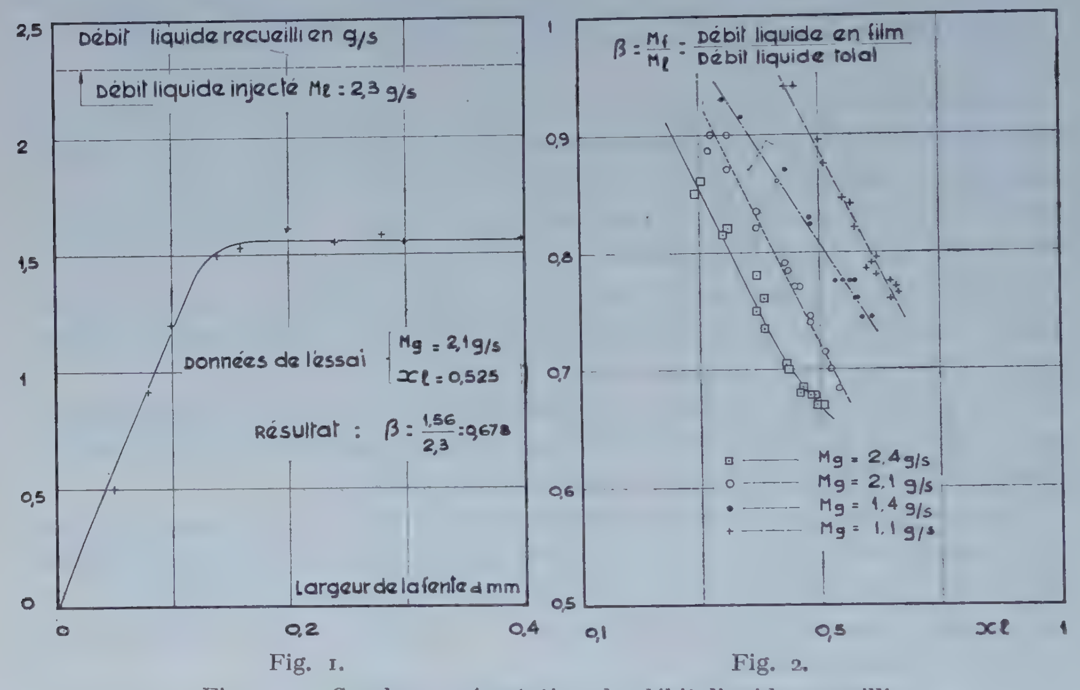


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Courbe représentative du débit liquide recueilli en fonction de la largeur de la fente.

Fig. 2. — Courbes représentatives du rapport β en fonction du titre en liquide x_l.

Les expériences ont été conduites à débit de gaz constant et débit liquide variable, et ce dans le domaine des essais thermiques. Les résultats sont portés sur la figure 3 où l'on représente les épaisseurs e_1 et e_2 correspondant respectivement à la crête et au creux des rides en fonction du titre en liquide x_l. On remarque que le rapport e_1/e_2 varie entre 9 et 2,5, les plus grandes valeurs étant atteintes pour les plus forts débits.

On calcule en outre l'épaisseur moyenne du film e_m à partir des mesures de e_1 et e_2 et de l'estimation des dimensions des rides, suivant le modèle de la figure 3 : $e_m = e_2 + (e_1 - e_2)\, a/l$. Pour avoir une idée de la nature de l'écoulement, on détermine l'épaisseur moyenne réduite $e_m^{+} = e_m u^\star/\nu_l$ où $u^\star$ est la vitesse de frottement, calculée à partir de la valeur expérimentale de la perte de charge par frottement en double phase, ν_l étant la viscosité cinématique du liquide. On porte (*fig.* 4) les épaisseurs réduites e_m^{+} en fonction de x_l et on les compare à l'épaisseur réduite $e_l^{+} = 5$ de

la couche laminaire dans la distribution universelle des vitesses de von Karman. On voit que pour les faibles valeurs de x_l, l'épaisseur moyenne du film tend vers la valeur de l'épaisseur de la couche laminaire d'un écoulement liquide à même vitesse de frottement; cet état de fait est d'autant mieux réalisé que le débit de gaz est plus faible. Ainsi, pour les faibles valeurs de x_l, le film liquide pourrait se trouver en régime laminaire

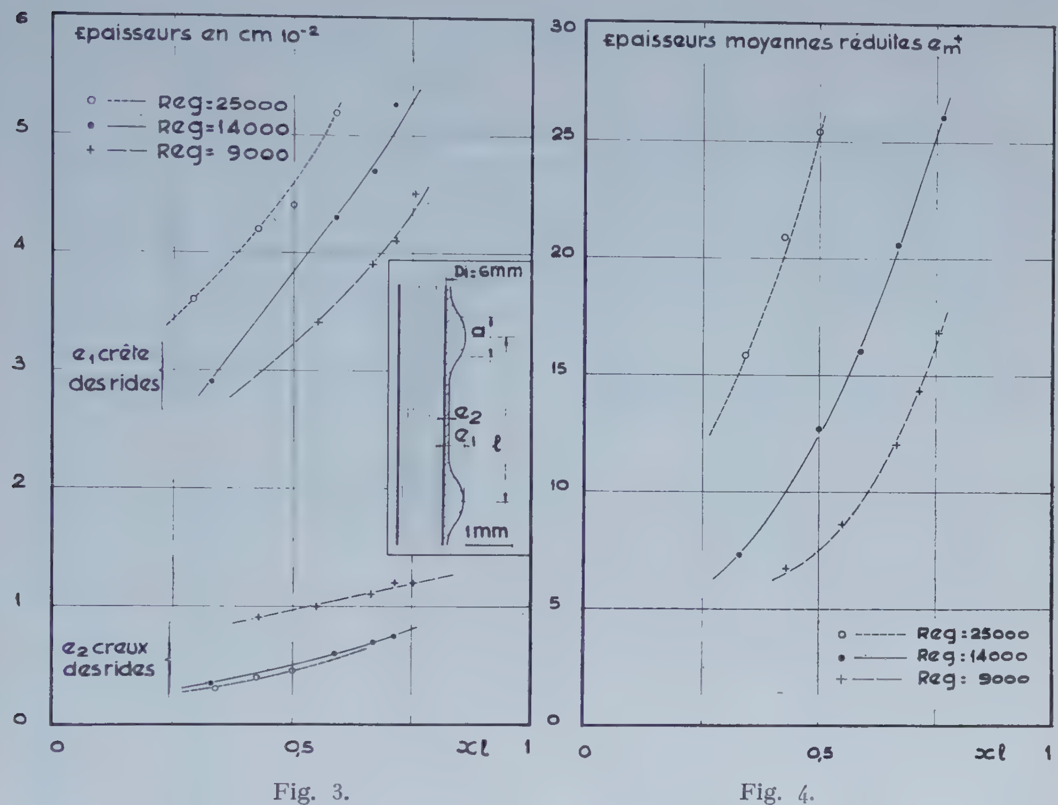


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Résultats des mesures des dimensions des rides, pour trois débits massiques de gaz, en fonction de x_l.
Fig. 4. — Épaisseurs réduites moyennes, pour trois débits massiques de gaz, en fonction de x_l.

sur la plus grande partie de son épaisseur, sa turbulence augmentant ne surface quand x_l croît, et cela d'autant plus vite que le débit de gaz est plus grand.

Dans une publication ultérieure, on tentera une interprétation physique de l'augmentation du coefficient de transfert thermique constatée.

(*) Séance du 10 juillet 1961.
(¹) J. Huyghe, H. Mondin et J. Villeneuve, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3015.

(Section des Transferts thermiques du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.)

MAGNÉTISME. — *Propriétés magnéto-optiques du gadolinium.* Note (*) de M. **Michel Auphan**, transmise par M. Louis Leprince-Ringuet.

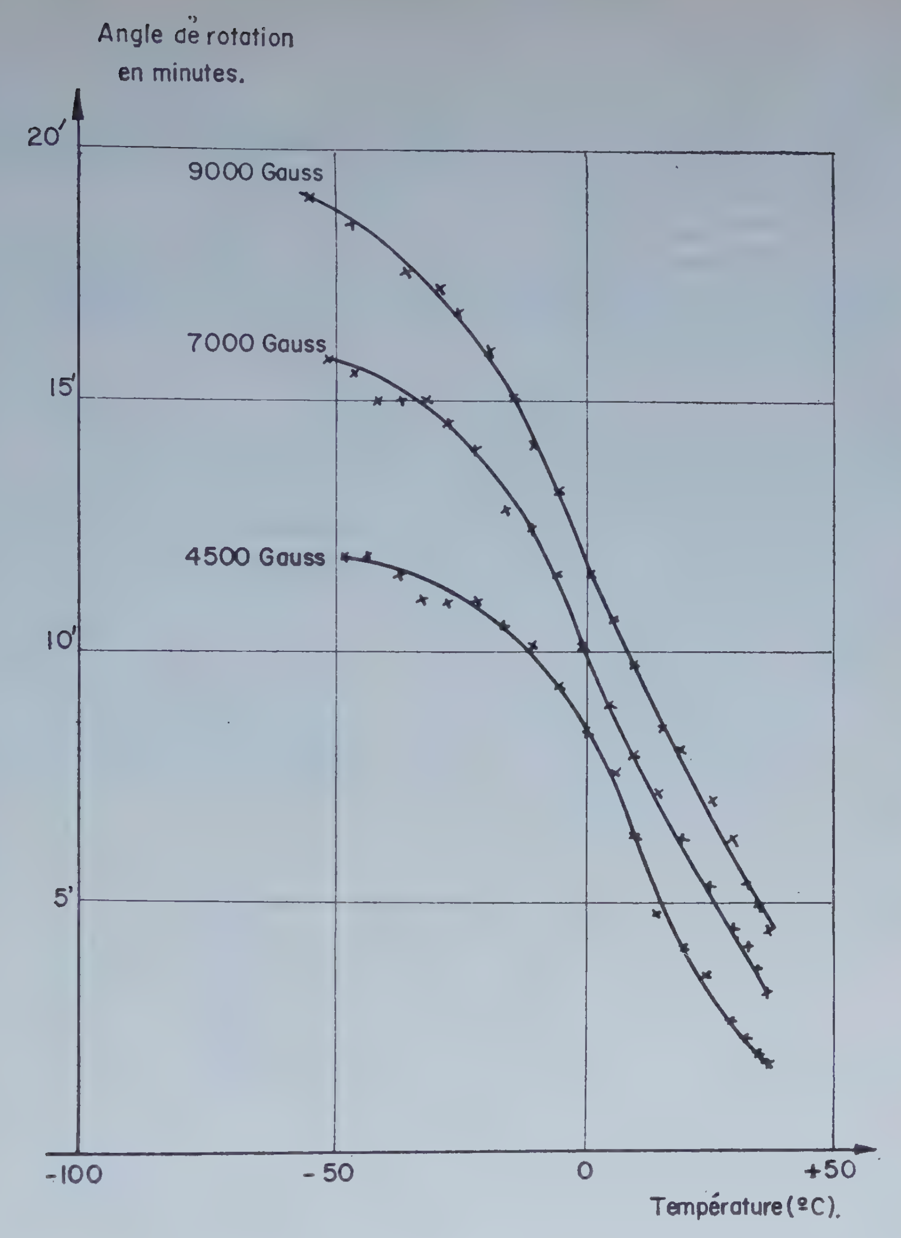
Mesure de la constante de l'effet magnéto-optique de Kerr pour le gadolinium.

Le gadolinium est un métal ferromagnétique dont le point de Curie est de 17°C. Ses propriétés magnétiques ont été mesurées pour la première fois par MM. Georges Urbain, Pierre Weiss et Félix Trombe [1]. Depuis, d'autres chercheurs s'étaient efforcés de mesurer la variation avec la température des différentes grandeurs liées au magnétisme [2]. Jusqu'à présent on n'était pas parvenu à mesurer l'effet magnéto-optique de Kerr (rotation du plan de polarisation de la lumière réfléchie par un métal ferromagnétique) sur le gadolinium nu, étant donné son extrême oxydabilité même sous des vides de l'ordre de 10^{-6} mm Hg [3].

Nous avons pu effectuer cette mesure sur une couche mince de gadolinium obtenue par évaporation sous vide et protégée par du monoxyde de silicium. Cette méthode présente un inconvénient, c'est que les angles de rotation obtenus sont fonction de l'épaisseur de la couche protectrice.

Cependant, si de telles mesures ne permettent pas de connaître la valeur absolue de la constante de l'effet magnéto-optique de Kerr pour le gadolinium, elle permet néanmoins de savoir comment cette constante varie avec la température et l'induction magnétique. La courbe ci-contre indique l'angle de rotation après réflexion en fonction de la température pour différentes inductions magnétiques. L'angle des rayons incidents et réfléchis avec la normale, était de 15°. Le champ magnétique étant normal à la couche de gadolinium, est égal à l'induction magnétique à l'intérieur de ce métal. La mesure n'a pas été faite en lumière monochromatique mais en utilisant toute la lumière émise par une lampe à filament de tungstène et susceptible d'impressionner le photomultiplicateur utilisé comme détecteur.

Les courbes ci-contre montrent bien que l'effet magnéto-optique de Kerr disparaît progressivement quand on élève la température. Mais cette décroissance est moins brutale qu'on ne pourrait le supposer.



COUCHE DE Gd. EVAPOREE

PROTEGEE AU SiO (ép.r 0,05 μ)

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 2132.

(2) W. D. Corner et F. Hutchinson, *Proc. Phys. Soc.*, 75, Pt 5, n° 485, 1960, p. 781-788.

(3) J. R. Holmes et F. J. Mc Clung, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 2e série, 5, 1960, p. 356.

(*Laboratoires d'Électronique et de Physique appliquée, Paris.*)

MAGNÉTISME. — *Étude du processus de changement d'axe de facile aimantation du cobalt.* Note (*) de MM. **Yves Barnier**, **René Pauthenet** et **Guy Rimet**, transmise par M. Louis Néel.

On montre expérimentalement et vérifie quantitativement que le changement d'axe de facile aimantation du cobalt s'effectue progressivement entre 518 et 598°K; à une température comprise entre ces limites, les aimantations spontanées sont suivant les génératrices d'un cône préférentiel; on étudie les modes d'aimantation correspondants.

Dans un cristal uniaxe parfait, en l'absence de champ extérieur, la position d'équilibre stable de l'aimantation spontanée J_s est définie par le minimum de l'énergie magnétocristalline; on représente celle-ci par l'expression approchée $W_K = K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta$, où θ désigne l'angle entre J_s et l'axe c. En général, θ est égal à o ou $\pi/2$. J. Smit fit remarquer ([1]) que si K_1 et K_2 satisfont à l'inégalité $0 < -K_1/2K_2 < 1$, le minimum de W_k définit une position d'équilibre de J_s faisant l'angle $\theta_0 = \arc\sin\sqrt{-K_1/2K_2}$ avec l'axe c; les aimantations spontanées sont alors dirigées suivant les génératrices de deux cônes préférentiels, opposés par le sommet, d'angle au sommet θ_0 (*fig.* 1 *b*). Les variations thermiques des constantes d'anisotropie du cobalt ([2]) montrent que cette condition y est réalisée entre 518 et 598°K.

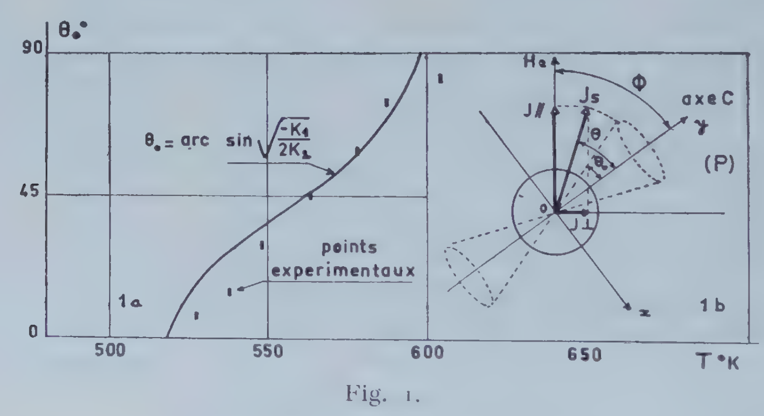


Fig. 1.

Nous avons cherché à mettre en évidence expérimentalement cet angle θ_0 dans un cristal de cobalt. Dans l'entrefer d'un électroaimant de mesure des aimantations par extraction axiale est placé un circuit induit constitué de trois bobines dont les axes sont à 90° les uns des autres; l'un de ces axes est suivant celui de l'électroaimant. On place au centre des bobines un monocristal de cobalt de forme sphérique. On oriente l'axe c de manière à ce qu'il fasse l'angle Φ avec le champ H_e; on cherche la température pour laquelle θ_0 est égal à Φ. Le champ appliqué est suffisamment fort pour n'avoir plus qu'une phase de domaines élémentaires mais pas trop élevé

pour ne pas être trop près de la saturation; des champs entre 6 000 et 14 000 Oe sont adaptés à ces mesures. Par suite de la faible anisotropie dans le plan de base, l'expérience montre que le processus d'aimantation s'effectue dans un plan P parallèle aux directions du champ et de l'axe c; on rapporte ce plan au système d'axes rectangulaires xOy avec Oy suivant l'axe c. En faisant tourner l'échantillon, on annule la composante de l'aimantation dans l'une des deux bobines d'axe perpendiculaire à H_e; on mesure au moyen des deux autres les composantes $J_{\parallel}$ et $J_{\perp}$ de l'aimantation parallèlement et perpendiculairement à H_e. Le champ étant maintenu

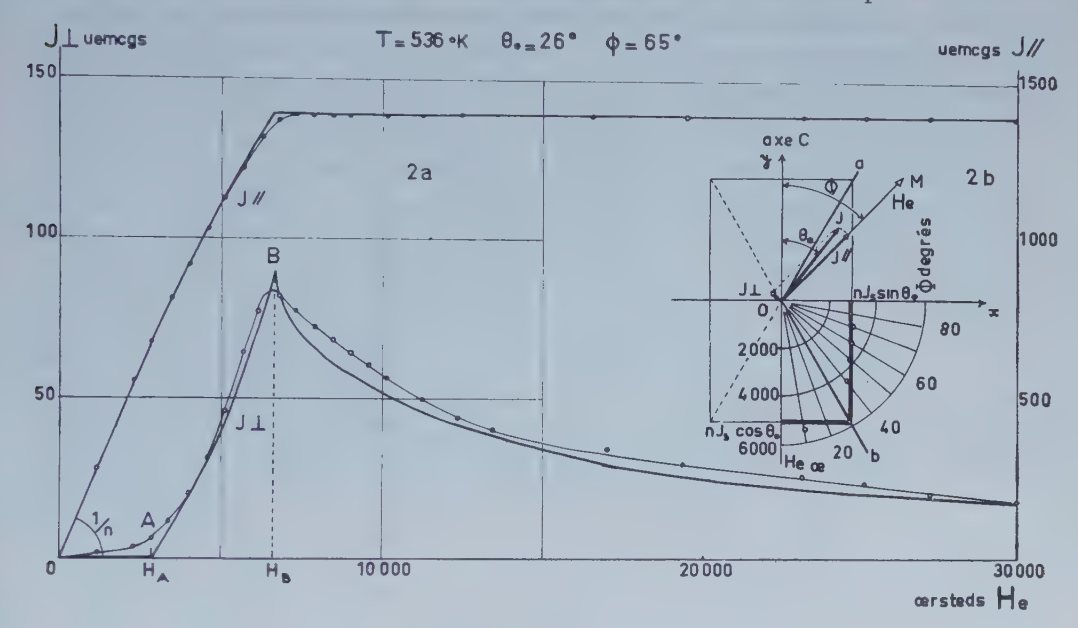


Fig. 2.

tenu constant, si l'on fait croître la température, $J_{\perp}$ décroît, s'annule pour $\theta_0 = \Phi$ et change de signe pour $\theta_0 > \Phi$. Connaissant Φ, en notant la température T pour laquelle $J_{\perp}$ s'annule, on déduit la variation (θ_0, T) (*fig.* 1 *a*); la courbe en trait plein représente la variation théorique $\left(\arc \sin \sqrt{-K_1/2K_2}, T\right)$ déduite des variations thermiques de K_1 et K_2 [2]. L'accord est satisfaisant.

Nous avons étudié dans cette zone de changement d'axe de facile aimantation, les variations des composantes $J_{\parallel}$ et $J_{\perp}$ de l'aimantation résultante J en fonction de H_e (*fig.* 2 *b*). L'allure des courbes (*fig.* 2 *a*), relatives au cas où $\Phi > \theta_0$, s'interprète par le mécanisme des phases [3], en considérant trois modes d'aimantation différents. Le premier mode correspond aux champs faibles; les variations d'aimantation sont dues uniquement aux déplacements de parois; le champ intérieur est nul; l'aimantation J est parallèle et proportionnelle à H_e; la susceptibilité est égale à l'inverse du coefficient de champ démagnétisant de la sphère; $J_{\perp}$ est nul. Ce processus se poursuit jusqu'au champ H_A pour lequel le

volume de l'échantillon est divisé en deux phases de domaines élémentaires dans lesquels les aimantations spontanées sont parallèles aux directions Oa et Ob (*fig.* 2 *b*), intersections des cônes préférentiels avec P; la composante de l'aimantation suivant Ox est alors $J_s \sin\theta_0$ et celle suivant H_A est $nJ_s \sin\theta_0$. Lorsque H_e croît, la variation d'aimantation se fait suivant un mode à deux phases; le champ intérieur est perpendiculaire à l'axe c; les proportions relatives des phases varient; l'aimantation résultante s'écarte de H_e, $J_{\parallel}$ et $J_{\perp}$ croissent avec H_e. Ce mécanisme se poursuit jusqu'au champ H_B pour lequel une des phases disparaît. Pour des champs supérieurs à H_B, la variation d'aimantation résulte uniquement des rotations de l'aimantation spontanée dans la direction de H_e, $J_{\parallel}$ croît et $J_{\perp}$ décroît. Les courbes calculées rendent bien compte de ces trois modes d'aimantation.

Nous avons représenté, en coordonnées polaires, la variation (H_A, Φ) (*fig.* 2 *b*); la détermination expérimentale de H_A est faite par extrapolation jusqu'à l'axe des abscisses de la portion AB des courbes ($J_{\perp}$, H_e) (*fig.* 2 *a*). L'échantillon était porté à une température de 541°K pour laquelle $\theta_0 = 30°$. On vérifie que, pour $\Phi > \theta_0$, la projection de H_A sur Ox est indépendante de Φ et égale à $nJ_s \sin\theta_0$ alors que pour $\Phi < \theta_0$ la projection de H_A sur Oy est $nJ_s \cos\theta_0$. Pour tout champ $H_e = OM$, dont l'extrémité M est à l'intérieur du cylindre de rayon $nJ_s \sin\theta_0$, limité par les deux plans $y = \pm nJ_s \cos\theta_0$, l'aimantation varie suivant le premier mode; le passage du premier au second mode s'effectue lorsque M est sur la surface du cylindre.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) J. Smit, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 360.

(2) Y. Barnier, R. Pauthenet et G. Rimet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 302.

(3) L. Neel, *J. Phys. Rad.*, 5, 1944, p. 241.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

MAGNÉTISME. — *Cycles dissymétriques anomaux dans le domaine de Rayleigh.* Note (*) de M. **Osamu Yamada**, transmise par M. Louis Néel.

On observe sur un acier des cycles d'hystérésis dissymétriques dans le domaine de Rayleigh, lorsque le tracé est effectué à la température T_b, après désaimantation à la température T_a, dans le cas où $T_b > T_a$.

Nous avons montré dans les Notes antérieures [1], [2], dont nous reprenons les notations, que, sur un acier, l'aimantation $J\,\underline{(T_a\,T_b)}$ correspondant à une isotherme de première aimantation tracée à la température T_b après désaimantation à la température T_a est plus grande que l'aimantation $J\,\underline{(T_b)}$, représentant la courbe de première aimantation tracée à T_b après désaimantation à T_a dans le cas où $T_b > T_a$. Cet effet de la grande susceptibilité anomale de la première aimantation entraîne toujours la dissymétrie des cycles d'hystérésis tracés dans le domaine de Rayleigh.

Sur la figure 1 sont représentées les dissymétries des cycles d'hystérésis que nous avons observées sur un fil d'acier dans le cas où T_a est — 196°C, température de l'azote liquide et T_b + 20°C. Nous avons une grande susceptibilité anomale correspondant à la courbe de première aimantation et une grande aimantation rémanente sur la branche descendante de premier cycle d'hystérésis.

Désignons par $Y\,(T_{-196}\,T_{20})$ les valeurs des différences de $J\,\underline{(T_{-196}\,T_{20})}$ et de $J\,\underline{(T_{20})}$:

$$Y\,(T_{-196}\,T_{20}) = J\,\underline{(T_{-196}\,T_{20})} - J\,\underline{(T_{20})},$$

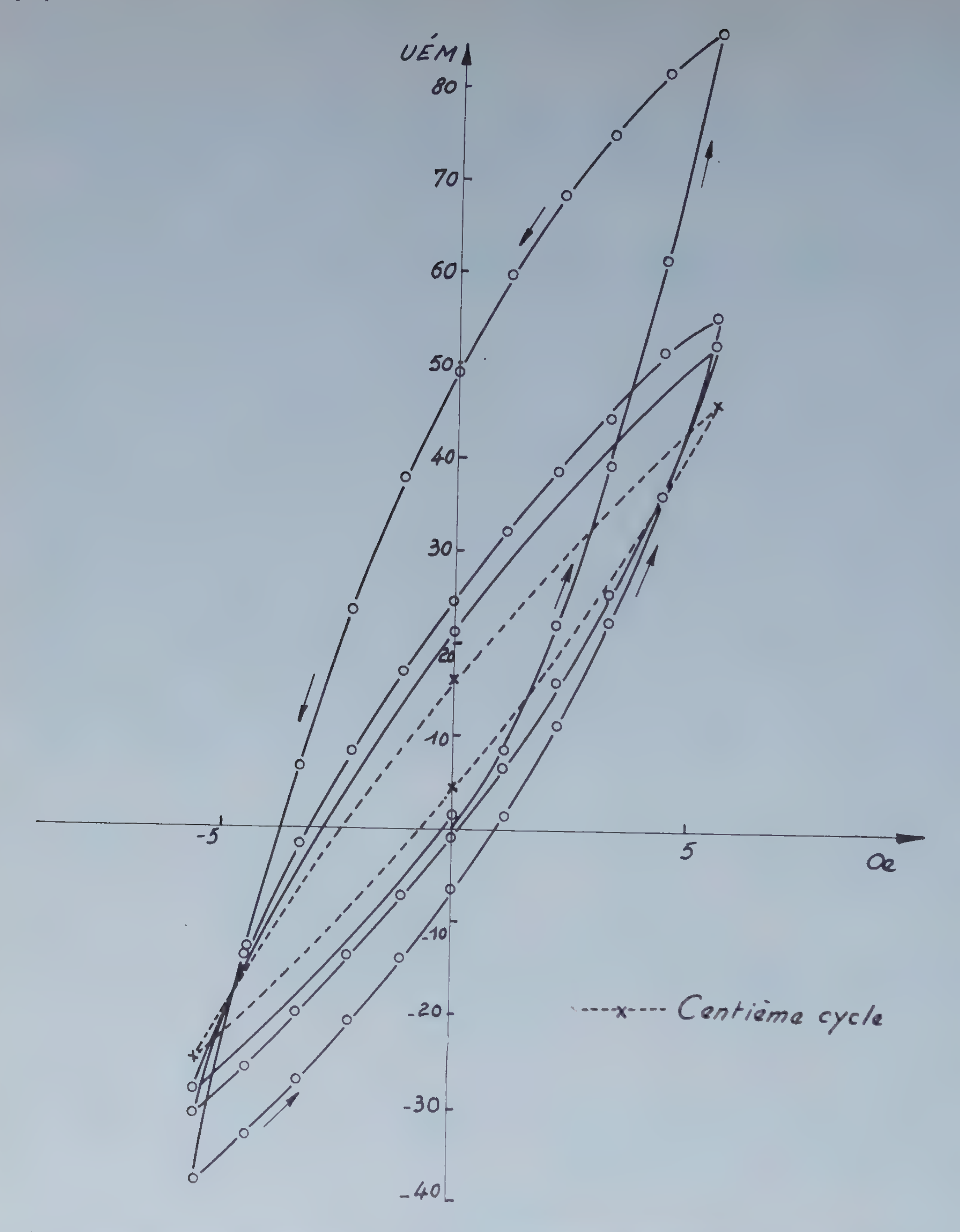
nous avons obtenu pour la première aimantation

$$\frac{Y(T_{-196}\,T_{20})}{J\,\underline{(T_{20})}} \simeq 2,0.$$

Nous appelons $J_r\,\underline{(T_{-196}\,T_{20})}$ la rémanente à la branche descendante de premier cycle de $J\,\underline{(T_{-196}\,T_{20})}$ et $J_r\,\underline{(T_{20})}$ celle de $J\,\underline{(T_{20})}$, nous avons

$$\frac{J_r\,\underline{(T_{-196}\,T_{20})}}{J_r\,\underline{(T_{20})}} \simeq 8,9.$$

On remarque que les champs magnétiques correspondant à une aimantation nulle sont tout à fait différents, sur la branche descendante et sur la branche montante. Le cycle d'hystérésis tend vers un cycle limite lorsque le nombre de cycles augmente. Nous avons porté sur la même figure le 100e cycle où les deux aimantations rémanentes sont de signe positif, tandis que les deux champs correspondant à une aimantation nulle sont de signe négatif.



Si la première application du champ magnétique après la variation de la température est effectuée en sens contraire, tous les caractères des dissymétries des cycles d'hystérésis sont inversés.

(*) Séance du 10 juillet 1961.
(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4313.
(2) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 860.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.*)

MAGNÉTISME. — *L'effet Procopiu dans le cas des couches minces de fer obtenues par voie électrolytique.* Note (*) de MM. **Vasile Tutovan** et **Ilie D. Bursuc**, transmise par M. Louis Néel.

St. Procopiu a observé en 1930 qu'une bobine à spires nombreuses coaxiale à un fil de fer est le siège d'une f. é. m., quand on fait passer par le fil un courant alternatif I_a d'une intensité qui dépasse une certaine valeur I_0 qui crée un champ d'intensité H_0 égale à celle du champ coercitif H_c de la substance dont est constitué le fil ([1]). Le phénomène est mis en évidence — après avoir été (ou non) amplifié et redressé — à l'aide d'un galvanomètre. Ce phénomène a été étudié par d'autres physiciens, ainsi que nous l'avons précisé dans une Note antérieure ([2]) et certains d'entre eux l'ont nommé « effet Procopiu » ([3]). Le phénomène n'a pas lieu si le fil de fer n'est pas soumis également à un champ longitudinal continu H_l; cela constitue la deuxième condition d'apparition du phénomène ([4]). Celui-ci a été étudié dans le cas des fils de fer de diamètres différents aussi bien en fonction de H_l qu'en fonction de la traction (σ kg/mm^2) exercée sur le fil ([5]).

Nous présentons dans cette Note les résultats de nos expériences effectuées sur l'effet Procopiu (exprimé par la déviation α indiquée par le galvanomètre) pour des couches de fer d'une épaisseur de 0,26 à 4,5 μ obtenues par voie électrolytique, quand l'échantillon est soumis à l'action d'un champ H_l, ou à une traction σ (ou pression) variable.

Les couches sont obtenues au moyen de l'électrolyte indiqué par Ch. Maurain ([6]). La cathode est toujours constituée par un fil de cuivre de 0,8 mm de diamètre. Le fil disposé selon l'axe du cylindre est suspendu de manière à en éviter la torsion.

Le phénomène est détecté par une bobine BI de 1 cm de longueur, d'un diamètre extérieur de 10 mm et d'un nombre de $N = 10^4$ spires. On peut voir sur le schéma de la figure 1 la disposition de la bobine induite BI et de la bobine d'aimantation BM, à l'aide de laquelle on a pu réaliser un champ magnétisant continu H_l, parallèle à l'axe du fil et d'une intensité variable. Le phénomène est indiqué par un galvanomètre g à $K = 10^{-9}$ A/mm/m, après avoir été amplifié de 500 fois au maximum et redressé ensuite au moyen de cellules de cuproxyde montées en ponts.

Résultats obtenus. — Le phénomène varie en fonction du champ circulaire alternatif H_a, produit par le courant alternatif I_a qui parcourt le fil de cuivre sur lequel s'est déposée la couche de fer, à un champ H_l égal à la composante verticale H_v du champ magnétique terrestre, ainsi que l'indiquent les courbes de la figure 2. L'allure de ces courbes est la même que pour les échantillons sous forme de fils. La couche la plus mince qui

présente encore le phénomène à la valeur maximale de H_a (25 Oe), créée par la valeur maximale de I_a qui n'échauffe pas sensiblement le fil et à l'amplification maximale de 500, a une épaisseur de 260 mμ.

On peut donc conclure que dans les conditions des expériences que nous avons effectuées, l'épaisseur critique des couches de fer déposées électrolytiquement est au maximum de 260 mμ.

La valeur du champ H_0 qui fait apparaître le phénomène en présence de H_c, ainsi que l'indique la figure 2, augmente quand l'épaisseur d de la couche diminue. En admettant l'hypothèse mentionnée [1] que $H_0 = H_c$, les résultats obtenus seraient en concordance avec la théorie du champ coercitif pour des couches minces, selon laquelle $H_c \sim 1/d$.

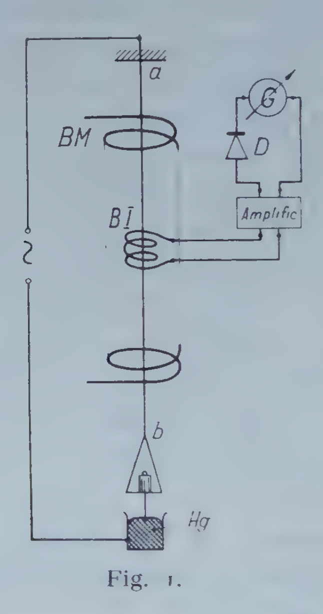


Fig. 1.

Si l'on maintient H_a constant et qu'on varie H_l, l'effet Procopiu pour des couches minces varie comme dans le cas des échantillons sous forme de fils, en présentant un maximum pour une certaine valeur de $H_l = H_{l\,max}$. Si l'on trace les courbes $\alpha = f(H_a)$ la couche étant soumise à un champ longitudinal $H_l = H_{l\,max}$, les courbes se déplacent vers la gauche, c'est-à-dire que le phénomène commence à une valeur plus petite de H_0 : la courbe pointillée l' de la figure 2 (elle correspond à la courbe l de la même figure). Comme le champ coercitif de la couche de fer est resté le même, tandis que le phénomène commence à H_0 de valeurs différentes lorsque H_l a différentes valeurs, il résulte que pour des couches minces, le début du phénomène dépend de H_c, de façon plus compliquée qu'on ne le supposait.

Dans ces conditions on a constaté que la valeur de l'épaisseur critique pour les couches de fer déposées électrolytiquement est de 180 mμ.

Si l'on soumet à la traction le fil-support, on constate que le phénomène diminue lorsque σ augmente.

Les couches de fer déposées sur les supports sous forme de fils, permettent d'étudier l'effet de la pression sur les propriétés magnétiques de la couche : On soumet, dans ce but, le fil de cuivre à une traction de 16 kg/mm² et la couche de fer se forme, en maintenant le fil-support à cette tension mécanique. Si H_a reste constant et si l'on diminue la traction à laquelle est soumis le fil, on constate que le phénomène augmente (*fig.* 3) jusqu'à ce que $\sigma = 0$. En augmentant de nouveau σ, on

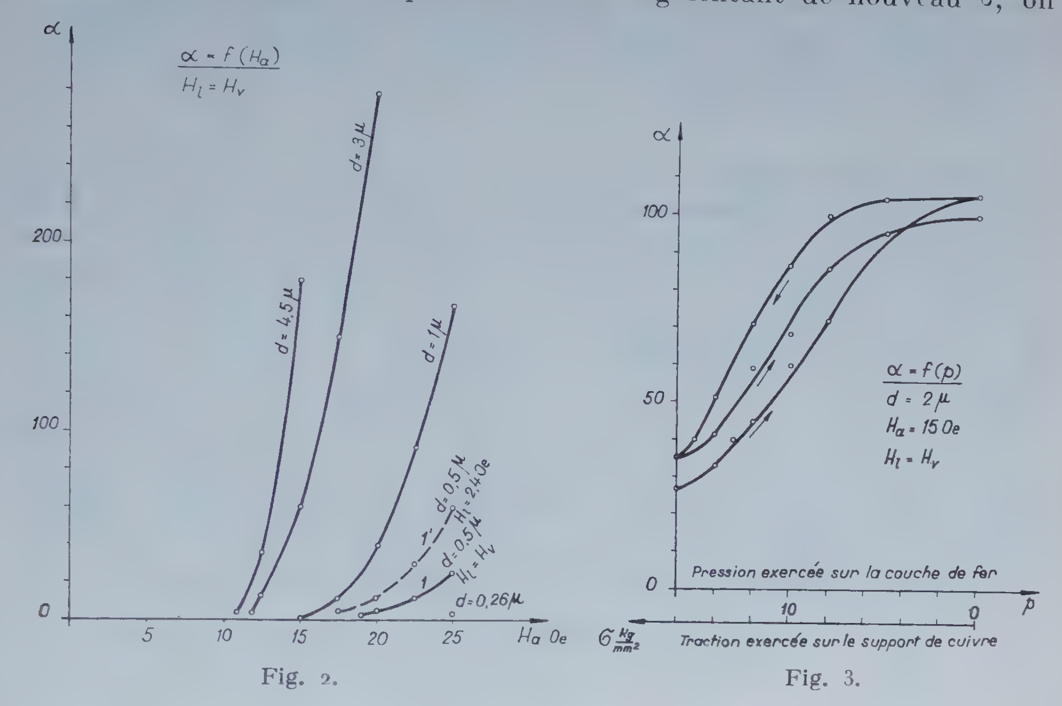


Fig. 2. Fig. 3.

obtient la courbe de la figure 3, qui montre l'existence d'une hystérésis assez prononcée. Dans la dernière figure, la pression exercée sur la couche s'exprime, non par sa propre valeur, mais par la traction exercée sur le fil-support.

On constate donc que la traction et la pression ont des effets contraires sur le phénomène en déterminant des directions de faible aimantation perpendiculaires entre elles. Les couches de fer de cette épaisseur ont donc un axe de faible aimantation perpendiculaire à la surface de la couche conformément aux travaux de Crittenden et de Kittel.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(¹) St. Procopiu, *J. Phys. Rad.*, 1, 1930, p. 306.

(²) V. Tutovan, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 940.

(³) Th. Hofbauer et K. M. Koch, *Z. Phys.*, 130, 1951, p. 409.

(⁴) St. Procopiu et V. Tutovan, *Stud. şi cerc. şt. Acad. R. P. R., Fil. Iaşi*, 2, 1951, p. 143.

(⁵) St. Procopiu et V. Tutovan, *Rev. de Phys., Acad. de la R. P. R.*, 1, 1956, p. 63 et *Bul. şt. Acad. R. P. R.*, 6, 1954, p. 311.

(⁶) Ch. Maurain, *J. Phys. Rad.*, 10, 1901, p. 123; 1, 1902, p. 90 et 151.

(*Laboratoire d'Électricité de l'Université de Jassy.*)

MAGNÉTISME. — *Propriétés magnétiques de la phase* $\beta_2^{(1)}$ *du composé* $Mn_{38}Pd_{62}$. Note (*) de M. **Roger Wendling**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Trempé de 1 200°C, le composé $Mn_{38}Pd_{62}$ possède les caractères d'un antiferromagnétique, avec un maximum aigu de la susceptibilité à 220°C. Au cours d'un recuit à 450°C, les susceptibilités aux diverses températures augmentent et deviennent fortement dépendantes du champ. Par un champ élevé on induit des anisotropies rémanentes de la susceptibilité.

Traitements thermiques. — Les mesures magnétiques ont été précédées par les traitements thermiques suivants : *a.* une trempe de 1200°C dans un mélange d'eau et de glace. La substance présente alors les propriétés caractéristiques d'un anti-ferromagnétique ordinaire avec un maximum aigu de la susceptibilité à 493°K (²); *b.* un recuit à 450°C Au cours de ce recuit, les susceptibilités, mesurées dans un champ de 5 400 Oe, augmentent dans leur ensemble. χ_{sp} à température ambiante tend vers une valeur limite de 750.10^{-6}, pratiquement atteinte au bout de 10 jours.

Propriétés magnétiques. — La variation de σ en fonction de la température (*fig.* 1) a été mesurée dans divers champs pour *t* croissant. Dans les champs dont nous disposons, σ passe par un maximum suivi d'une décroissance rapide. Au-dessus de 240°C, σ/H est indépendant du champ.

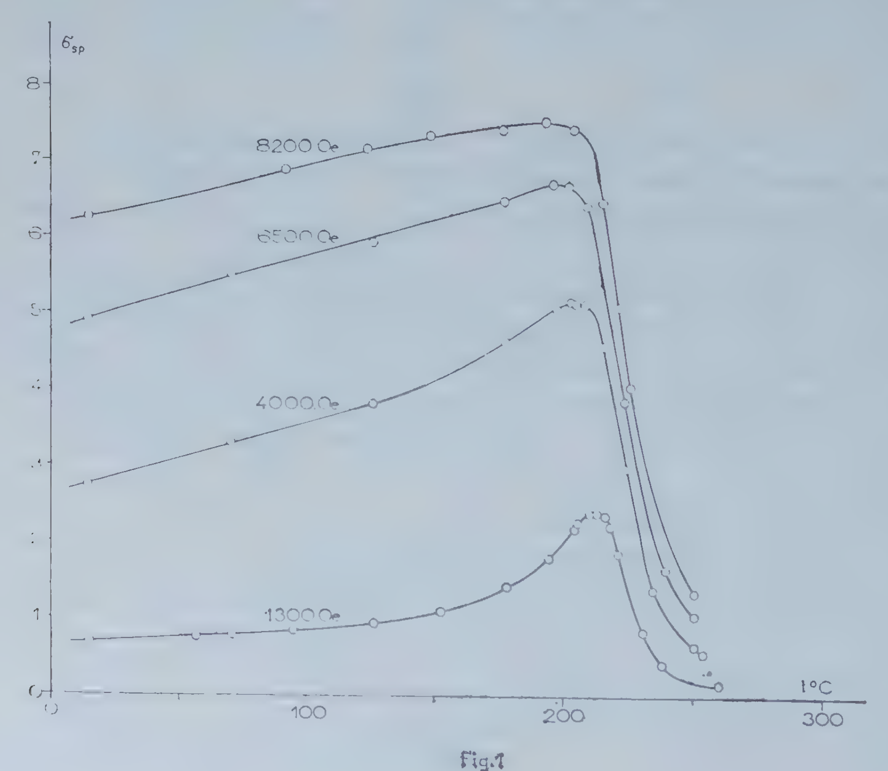


Fig. 1

Les isothermes $\sigma/H = f_T(H)$ (*fig.* 2) ont été obtenues en mesurant par champs croissants. Chaque variation entre 0 et 8 200 Oe a été précédée d'un échauffement au-dessus de 240°C.

Un champ suffisamment élevé induit dans la substance une anisotropie de la susceptibilité, ce qui se manifeste par les faits suivants :

1° La substance ayant été chauffée au-dessus de 240°C, une première variation de la susceptibilité $\chi_{20°, \mathrm{H}}$ à 20°C dans des champs H croissants se fait suivant la courbe (*a*) de la figure 3. Lorsque cette première aiman-

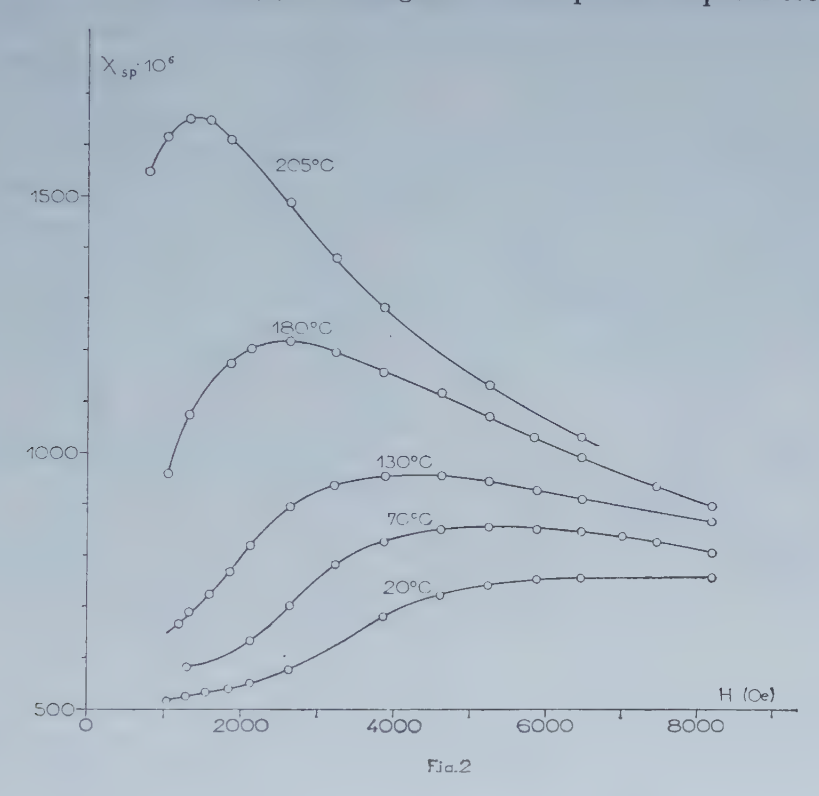


Fig. 2

tation est limitée à la valeur supérieure H du champ, la variation de χ dans des champs $h \leq H$ se fait suivant une courbe $b(H)$, qui ne dépend que de H et qui est réversible dans la mesure où l'on procède par cycles pour h décroissant.

2° Après une première aimantation de 0 à H, la susceptibilité dans un champ $h < H$ présente une anisotropie : χ est maximal dans la direction H (parallèle ou antiparallèle) et minimal dans les directions perpendiculaires. Cette anisotropie est partiellement détruite par l'application du champ h perpendiculairement à la direction H.

3° Lorsque l'échantillon, initialement vierge de toute anisotropie, a subi l'action d'un champ H à une température $t > 20$°C, on mesure à l'ambiante dans les champs H et $-$H une susceptibilité $\chi_{t, \mathrm{H}}$ supérieure à la susceptibilité $\chi_{20°, \mathrm{H}}$, correspondant sur la courbe (*a*) de la figure 3 à la valeur H du champ. La courbe (*a*) de la figure 4 représente la varia-

tion de $\chi_{t,H} - \chi_{20°,H}$ en fonction de t pour $H = 2\,000$ Oe. Nous n'avons constaté aucune dépendance de $\chi_{t,H}$ en fonction de la durée d'application du champ H, lorsqu'on considère des temps supérieurs à quelques dizaines de secondes.

4° Lorsque l'échantillon, initialement vierge de toute anisotropie, est refroidi dans un champ H depuis une température $t > 20°C$ jusqu'à l'ambiante, on mesure à 20°C, dans les champs H et —H une susceptibilité thermorémanente $\chi(t, H, 20°C)$ supérieure à $\chi_{20°,H}$. La courbe (*b*) de la

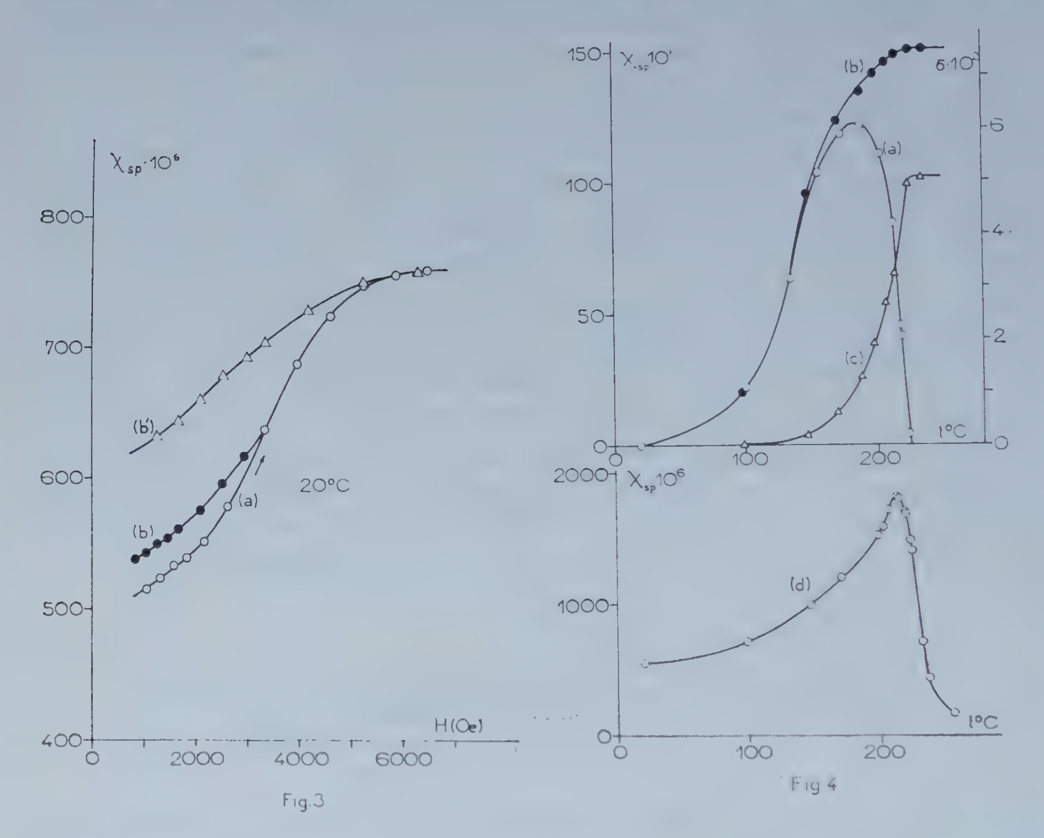


Fig. 3 Fig. 4

figure 4 représente $\chi(t, H, 20°C) - \chi_{20°,H}$ en fonction de t pour $H = 2\,000$ Oe. Cette susceptibilité thermorémanente est accompagnée d'une aimantation thermorémanente parallèle à H et de même sens, soit $\sigma(t, H, 20°C)$ [3]. La courbe (*c*) de la figure 4 donne la variation en fonction de t de ce qui subsiste de cette quantité après application à 20°C du champ de mesure —H [3]. La courbe (*d*) de la figure 4 représente la susceptibilité en fonction de t dans le champ $H = 2\,000$ Oe. Chaque mesure a été précédée d'un échauffement au-dessus de 240° C.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) E. Raub et W. Mahler, *Z. Metallkunde*, 45, 1954, p. 430.

(2) R. Wendling, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3207.

(3) L. Néel, *Ann. Géophys.*, 5, 1949, p. 99.

(*Laboratoire Pierre-Weiss, Institut de Physique, Strasbourg.*)

COUCHES MINCES. — *Effet Hall des couches minces de cobalt.* Note (*) de MM. **Antoine Colombani** et **Henri Daridon**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Après avoir subi un recuit prolongé à 400°C sous vide, l'effet Hall à saturation des couches minces de cobalt mesuré à la température ambiante, est trois à quatre fois plus faible qu'avant recuit, quoique toujours de signe positif (*fig.* 1).

Ce phénomène que nous avons toujours rencontré avec les dépôts métalliques est lié à l'augmentation du nombre de porteurs pendant le recuit, d'où une diminution du coefficient de Hall. La constante paramagnétique R_1 est nettement diminuée (*fig.* 2), cependant que la constante ordinaire R_0 qui était négative avant recuit (conductibilité résultante électronique) devient pratiquement nulle après recuit. Par conséquent, la contribution au coefficient R_0 des trous de la bande $3d$ est égale à la contribution des électrons de la couche $4s$, dans le modèle à deux bandes.

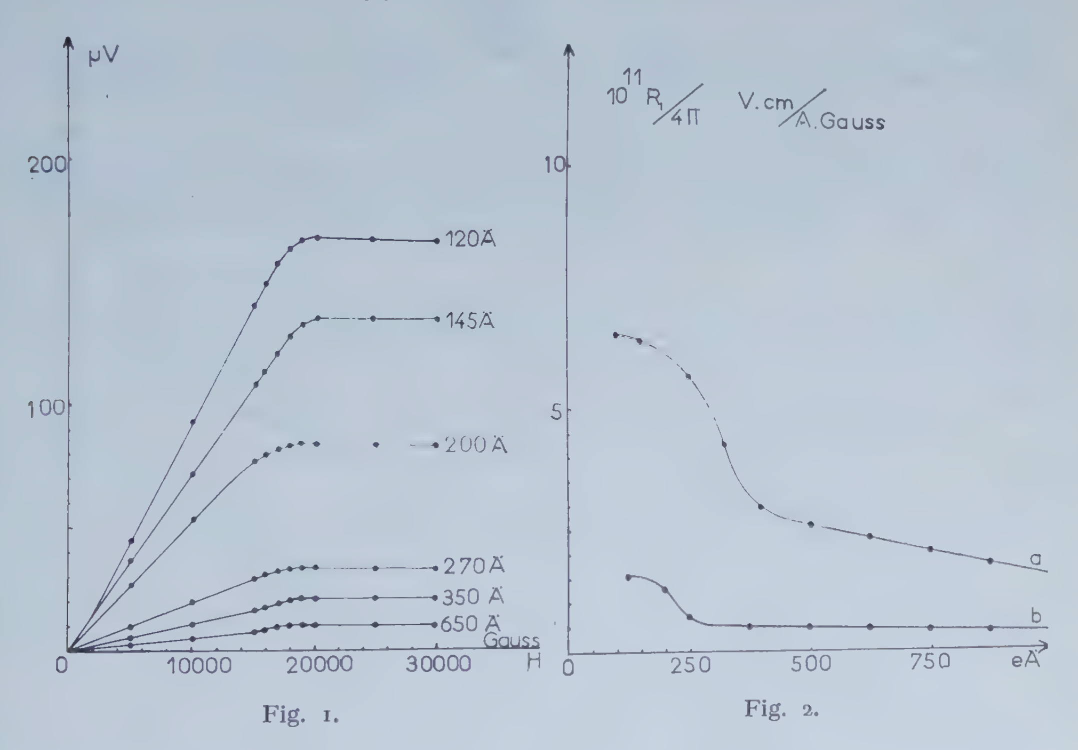


Fig. 1. Fig. 2.

Toujours est-il que la saturation est sensiblement la même que celle assignée au cobalt massif 17 800 gauss, et que les phénomènes d'inversion de Hall que nous avons observés avant recuit ont complètement disparu. Les courbes passent toutes par l'origine. Nous ne donnons ici que les isothermes d'effet Hall (obtenus toujours sous vide) pour deux valeurs

d'épaisseurs 150 Å (*fig.* 3) et 400 Å (*fig.* 4). Il leur correspond en fonction de la température et pour quatre valeurs de champs; 600, 1200, 6 000 et 26 000 g, les courbes des figures 5 et 6. A partir de 300°C environ on

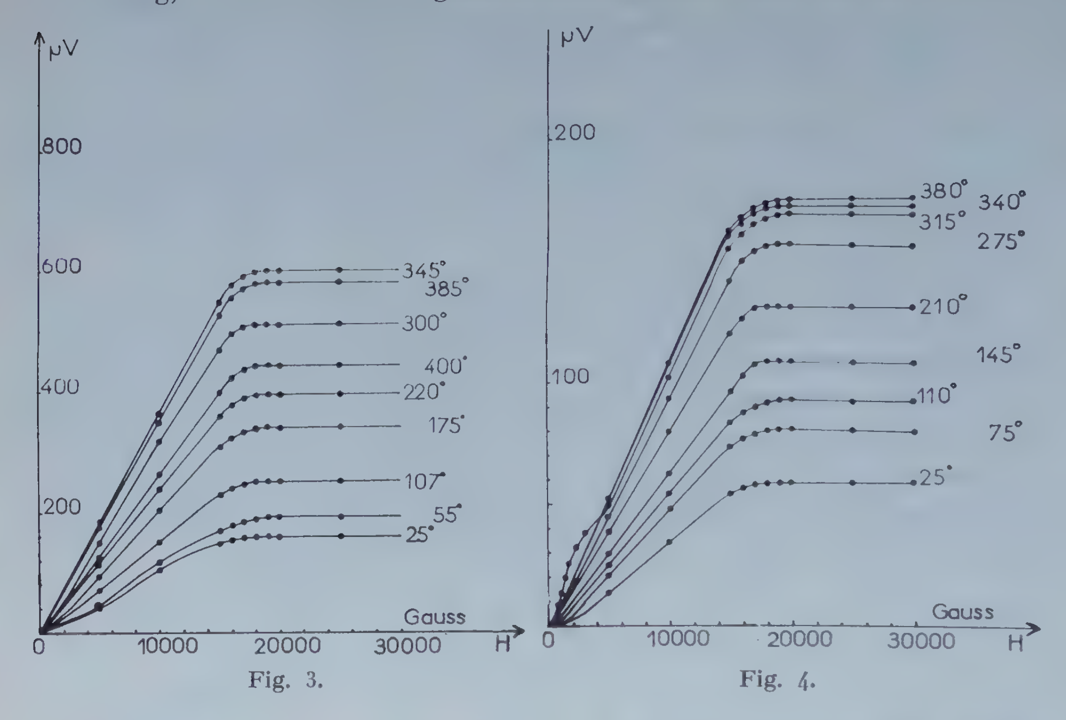


Fig. 3. Fig. 4.

observe les anomalies provenant de la transformation phase hexagonale ⇌ phase cubique, bien réversibles et d'autant plus nettes que le

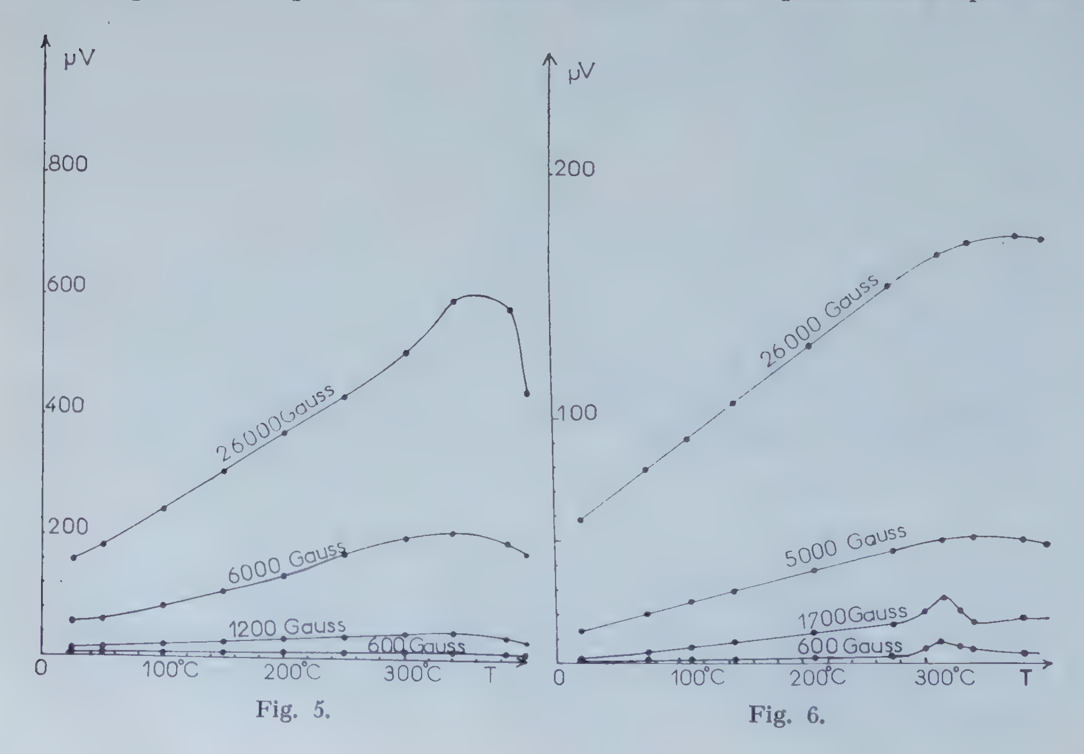


Fig. 5. Fig. 6.

champ magnétique agissant est plus faible. Les deux phases (hexagonale et cubique faces centrées) sont ferromagnétiques. Il semble bien qu'on retrouve pour le cobalt en couches minces le phénomène magnétique déjà signalé par Masumoto, Honda et Shimizu en 1926 [1]; seuls les points de transformation se situent à des températures plus basses dans le cas des dépôts de cobalt.

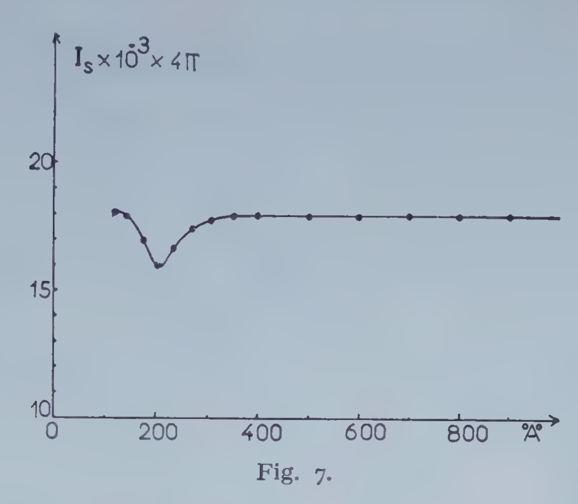


Fig. 7.

Enfin la courbe résistivité-épaisseur permet d'admettre comme libre parcours moyen apparent une valeur voisine de 140 Å et celle de la variation de I_s (intensité d'aimantation en fonction de l'épaisseur) (*fig.* 7) indique un maximum de champ coercitif vers 200 Å.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

[1] Honda et Masumoto, *Sc. Repts Tohoku Imp. Univ.*, 20, p. 323-341; Masumoto, *Sc. Repts Tohoku Imp. Univ. Sendai*, p. 449-477; Honda et Shimizu, *Phil. Mag.*, 6, n° 10, p. 548-574, 642-661.

(*Laboratoire de Physique des Couches Minces, Faculté des Sciences de Caen.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur un nouveau pont de mesure d'admittance à asservissement électronique.* Note (*) de M. **Rémy Polaert**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le pont de mesure d'admittance que nous avons imaginé et mis au point fonctionne suivant un principe nouveau à notre connaissance.

Au lieu de comparer l'admittance inconnue à une admittance variable dont on ajuste la valeur, on compare le courant qui la traverse à ceux qui circulent à travers des éléments de référence fixe, soumis à des tensions d'amplitude variable.

L'appareil est entièrement électronique, et son fonctionnement automatique ne requiert aucun mouvement mécanique.

A. *Principe de la mesure.* — Le circuit de mesure comprend trois branches parallèles aux bornes desquelles est placé le détecteur (*fig.* 1).

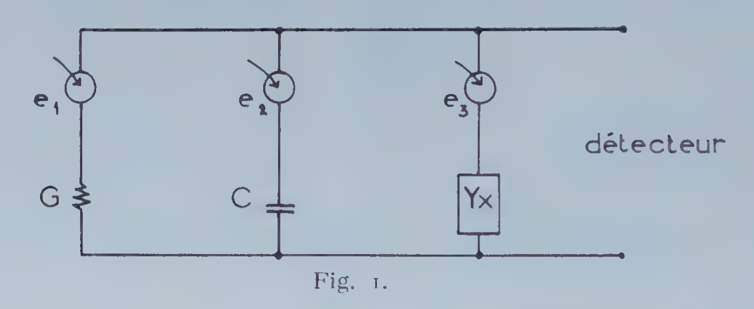


Fig. 1.

Chaque branche est alimentée par un générateur de tension d'impédance négligeable. Les trois tensions proviennent d'une même source extérieure et ont rigoureusement la même phase. L'équilibre est atteint en agissant sur l'amplitude des tensions injectées.

En prenant e_3 comme tension de référence, il apparaît une correspondance directe entre l'amplitude des tensions e_1, e_2 et la conductance et susceptance de l'inconnue : à l'équilibre la somme des trois courants est nulle :

$$G e_1 + jC\omega e_2 + (G_x + jC_x\omega)\, e_3 = 0,$$

soit

$$G_x = -G\frac{e_1}{e_3}, \qquad C_x = -C\frac{e_2}{e_3};$$

G, C, éléments étalons fixes;
e_3, tension de référence;
e_1, e_2, tensions d'amplitude variable;
$Y_x = G_x + jC_x\omega$, admittance à mesurer.

B. *Réalisation.* — La figure 2 représente le schéma électrique du circuit de mesure.

La variation d'amplitude des tensions e_1 et e_2 est obtenue en faisant varier le gain d'un tube pentode par action sur la tension d'écran.

Un étage séparateur à charge cathodique permet d'obtenir une faible impédance de sortie.

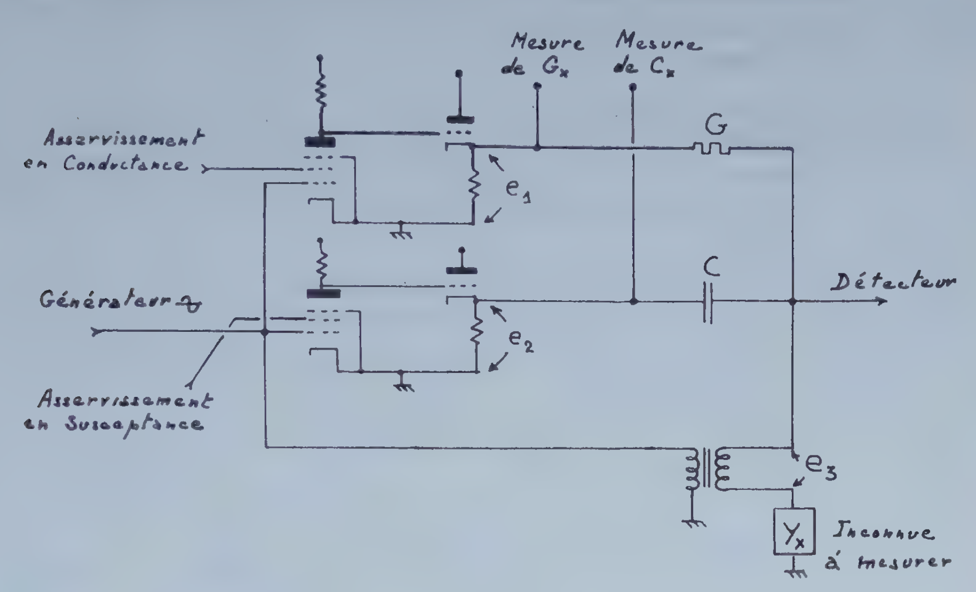


Fig. 2.

La tension de référence e_3 est transmise par l'intermédiaire d'un transformateur : il sert à l'adaptation d'impédance, à l'inversion de la phase, et permet la liaison de l'inconnue à la masse.

C. *Caractéristiques.* — La tension de référence est maintenue à une valeur constante, les lectures au voltmètre des tensions e_1 et e_2 sont directement proportionnelles à la mesure de la conductance d'une part, et de la susceptance d'autre part.

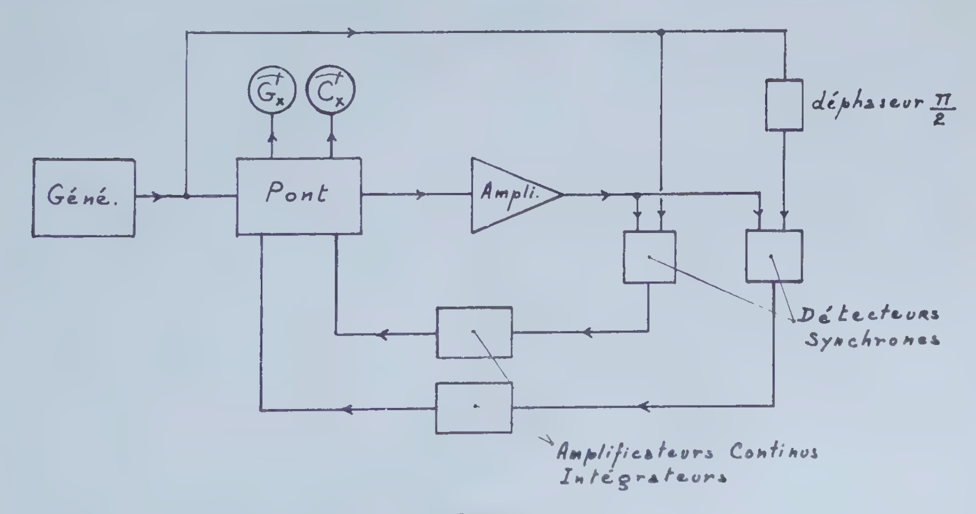


Fig. 3.

Les caractéristiques particulières des tubes utilisés n'interviennent pas dans le résultat de la mesure comme l'indiquent les équations d'équilibre.

L'appareil que nous avons réalisé à la fréquence de 1 kHz, a des gammes de mesure en conductance et en susceptance extrêmement larges, correspondant à des dipôles parallèles :

de 1000 Ω à 2 MΩ en résistance;

de 0,1 μF à 10 pF en capacité.

D. *Automatisation.* — Ce dispositif de mesure à injections variables est associé à un asservissement purement électronique analogue à celui déjà utilisé avec succès pour automatiser un pont à admittance de référence variable ([1]), ([2]), ([3]).

Son principe est rappelé sur la figure 3 : La tension de sortie du pont est amplifiée et détectée par deux détecteurs synchrones dont les tensions de référence sont respectivement celle provenant du générateur et cette même tension déphasée de $\pi/2$.

Ces tensions détectées sont amplifiées, intégrées et commandent l'amplitude des tensions de mesure e_1 et e_2.

L'erreur propre au système asservi est inférieure à 1/1000[e].

Le temps de réponse est toujours inférieur à 1 s.

E. *Applications.* — Cet appareil a été réalisé principalement pour l'étude dynamique des diélectriques; mais ses applications peuvent être très nombreuses tant pour des recherches de physique pure, que dans le domaine industriel.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) R. Gabillard et R. Polaert, *Note sur un admittancemètre automatique* (*Colloque Ampère*, Pise, 1960).

([2]) R. Gabillard et R. Polaert, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 388.

([3]) R. Polaert, *Étude et mise au point d'un admittancemètre automatique* (*Thèse*, Lille, n° 32, janvier 1961).

(*Laboratoire de Radioélectricité et Électronique,*
Faculté des Sciences, 50, *rue Gauthier-de-Châtillon, Lille.*)

PHOTOGRAPHIE ÉLECTRONIQUE. — *Sur une nouvelle technique d'utilisation de la caméra électronique.* Note (*) de M. **Maurice Duchesne**, présentée par M. André Lallemand.

Une étude systématique des divers paramètres influençant le taux de dégazage de la caméra électronique a permis l'utilisation d'une nouvelle technique, qui facilite considérablement sa préparation et améliore ses performances.

A. Lallemand a proposé ([1]) une méthode permettant d'enregistrer les images d'objets très faiblement lumineux. Cette méthode consiste à former l'image de l'objet sur une photocathode et à accélérer, en les focalisant sur une plaque photographique, les électrons libérés par la couche photosensible. Sur ce principe a été réalisée à l'Observatoire de Paris ([2]) une caméra électronique, qui a permis d'obtenir, dans différents observatoires, de nombreux clichés, en particulier, des spectres de nébuleuses lointaines ([3]).

La présence, dans une même enceinte, de plaques photographiques et d'une ampoule, qui, pendant le pompage préliminaire, renferme la photocathode, rend impossible un étuvage complet de l'ensemble du dispositif; de la sorte, lorsque le tube est isolé de son bâti de pompage, pour être adapté au télescope ou au spectrographe, les parois libèrent une quantité très importante de gaz absorbés. Pour éliminer ces gaz on évapore un « getter » au baryum, au-dessus du magasin de plaques, sur la paroi interne de la troisième électrode, dont la forme conique rend le piégeage plus efficace. Du baryum est également déposé par évaporation sur la plaque qui ferme le tube à sa partie supérieure. Cependant, après un fonctionnement prolongé de la caméra le baryum pollué superficiellement devient moins actif et la pression remonte lentement. Cette augmentation de pression se traduit par une lente évolution de la photocathode, en général une augmentation suivie d'une diminution de sensibilité, et par une émission parasite importante produite par l'ionisation des gaz résiduels. Pour améliorer le vide nous avons utilisé avec succès une pompe à titane miniature soudée directement sur la caméra ([4]). Nous avons pu ainsi diminuer l'émission parasite et faire des poses de plusieurs heures sans voile prohibitif des plaques nucléaires.

L'emploi de « getter » au baryum présente plusieurs inconvénients. Après ouverture du tube, il est nécessaire de dissocier les lentilles électroniques pour éliminer, par lavage à l'eau acidulée, la baryte qui s'est formée par oxydation du baryum; après séchage, pour éviter toute pollution, les électrodes doivent subir un nettoyage ultrasonique dans un bain d'acétone. Ces manipulations sont longues et il est possible qu'au cours des démontages et remontages successifs les électrodes ne reprennent pas leurs positions à la précision désirable, ce qui peut altérer la qualité des images électroniques. Ajoutons que l'évaporation des getters nécessite l'emploi d'un poste haute fréquence de plusieurs kilowatts. La pompe à titane, d'autre part

augmente la fragilité du tube et son utilisation n'est possible, à cause de l'aimant permanent, que si la partie centrale du tube est efficacement blindée. Dans le but de simplifier cette technique, nous avons entrepris l'étude systématique des divers paramètres qui peuvent intervenir dans le taux de dégazage de la caméra électronique. Nous avons étudié, en particulier, l'influence :

1° du temps pendant lequel le tube et les lentilles électroniques restent à l'air;

2° de la durée et de la température d'étuvage;

3° de la durée du pompage préliminaire;

4° de l'état hygrométrique de l'air lorsqu'on ouvre le tube;

5° de la conservation sous vide, avec ou sans déshydratant, avant leur utilisation dans la caméra, des plaques nucléaires et de l'ampoule renfermant la photocathode;

6° de la graisse à vide.

Cette étude nous a permis de diminuer considérablement le taux de dégazage des parois et de pouvoir, dans ces conditions, utiliser du charbon activé pour maintenir la qualité du vide. Ce charbon est disposé de telle sorte qu'il subit automatiquement un étuvage au cours du pompage préliminaire et qu'il est porté ensuite à très basse température lorsqu'on refroidit la photocathode. Nous pouvons ainsi maintenir pendant toute une nuit de fonctionnement un vide meilleur que 10^{-7} Torr; à cette pression le voile parasite est négligeable et l'on peut envisager des poses de très longue durée sans évolution de la photocathode, et sans que la qualité des images soit altérée.

Ce procédé diminue les risques de casse et de pollution; il permet de simplifier considérablement la préparation de la caméra électronique avant son utilisation. On évite, d'une part, le démontage des pièces constituant le système focalisateur et, d'autre part, le lavage de ces pièces et de la partie supérieure du tube en verre qui constitue l'enceinte de la caméra. Il suffit, avant de refermer le tube, de remplacer les plaques nucléaires et la photocathode qui a été détruite par oxydation. Ces opérations prenant environ 30 mn, il devient possible de rétablir rapidement, ce qui est très important, le bon vide dans le tube.

En collaboration avec B. Guinot, et L. Gallouet, et en utilisant cette nouvelle technique, nous avons obtenu, dans d'excellentes conditions, par une méthode interférentielle, des spectres de Vénus et du Soleil qui seront utilisés pour la détermination de la constante de l'aberration.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) A. Lallemand, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 243 et 990.

(2) A. Lallemand et M. Duchesne, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 305; 235, 1952, p. 503; 238, 1954, p. 335; 240, 1955, p. 1329; 241, 1955, p. 360; A. Lallemand, M. Duchesne et G. Wlerick, *Advances in Electronics and Electron Physics*, 12, 1960, p. 5.

(3) A. Lallemand et M. Duchesne, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2624; A. Lallemand, M. Duchesne, Ch. Fehrenbach, G. Wlerick, M. Chopinet et R. Augarde, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2342; M. Walker, A. Lallemand et M. Duchesne, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 975; A. Lallemand, M. Duchesne et M. F. Walker, *Publ. Astron. Soc. Pacific*, 72, 1960, p. 76 et 268; R. Chopinet et R. Duflot, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1803; J. Rosch, G. Wlerick et M. F. Dupré, *Comptes rendus* 252, 1961, p. 509.

(4) A. Lallemand, M. Duchesne, G. Wlerick, R. Augarde et M. F. Dupré, *Ann. Astrophys.*, 23, 1960, p. 320.

(*Observatoire de Paris.*)

ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE. — *Analyseur harmonique électronique.* Note (*) de MM. **Guy Séguier** et **Roger Dehors**, transmise par M. Louis Néel.

La source à analyser, de période T, est placée en série avec un appareil magnétoélectrique dans une diagonale d'un pont à redresseurs. L'autre diagonale est parcourue par des impulsions de courant unidirectionnelles, déphasables, de durée $T/2n$, qui rendent le pont conducteur n fois par période. En les déphasant on rend maximale la déviation de l'appareil, et on lit directement l'amplitude et la phase de l'harmonique.

Principe. — Dans une Note précédente [1] nous avons rappelé les propriétés du pont commutateur à diodes. Le pont (*fig.* 1) est rendu conducteur n fois par période T de la tension v à analyser par l'application, entre A et D, d'impulsions rectangulaires de tension, équidistantes, de durée $T/2n$ et déphasables. La tension v, de valeur moyenne nulle ou éliminée, est appliquée entre B et C par l'intermédiaire d'un milliampèremètre magnétoélectrique et d'une résistance ρ.

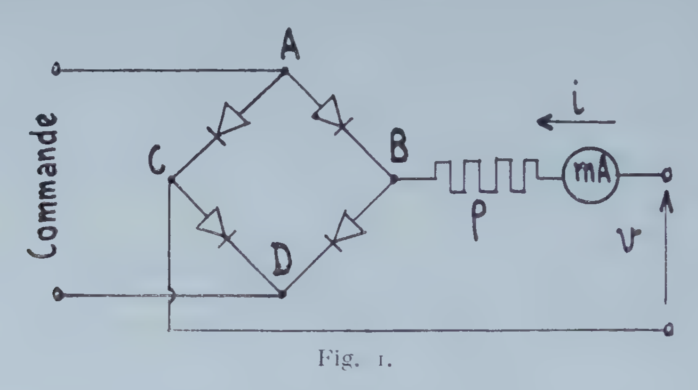


Fig. 1.

Soit $V_n \sin n(\omega t + \psi_n)$ l'expression de l'harmonique de rang n; si l'on rend le pont périodiquement conducteur comme indiqué, et si l'on retarde de l'angle ψ_n par rapport à l'onde fondamentale le début du premier des intervalles de conduction, l'appareil mesure un courant

$$i_{n0} = \frac{1}{\pi\rho} \sum_{K=1}^{K=\infty} \frac{1}{K} V_{Kn} \cos Kn(\psi_{Kn} - \psi_n) \qquad \text{(K impair)},$$

c'est-à-dire une quantité proportionnelle à l'amplitude de l'harmonique de rang n, majorée des amplitudes *réduites* des harmoniques de rang multiple impair de n. Un filtrage convenable élimine ces termes parasites. La lecture de i_{n0} se fait, une fois n choisi, en déphasant l'onde impulsionnelle de façon à obtenir le maximum de déviation, ce qui donne simultanément la phase ψ_n de l'harmonique.

Réalisation. — Le montage réalisé au laboratoire (*fig.* 2) comprend le pont, le dispositif M de filtrage et de mesure, un circuit de commande C précédé des générateurs d'impulsion G_1 et G_2 et du déphaseur D.

Le filtre comporte deux résistances, et une capacité qu'on adapte à la valeur de n. Il ne modifie pas le rapport i_{n0}/V_n et affaiblit dans un rapport connu les grandeurs V_{Kn} ($K > 1$).

Le circuit de commande est une bascule symétrique bistable à thyratrons (diagonale AD en série avec l'un des tubes).

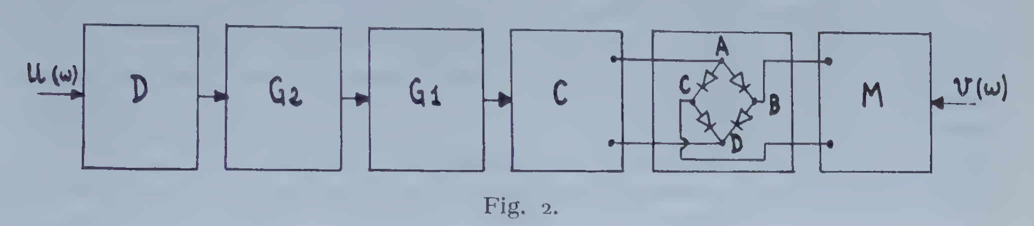


Fig. 2.

Le générateur G_1 actionnant la bascule est un oscillateur à relaxation synchronisé par des impulsions engendrées par G_2; la phase de celles-ci est déterminée par le réglage du déphaseur D, nécessairement alimenté à la pulsation ω.

Contrôle de la précision. — La précision a été contrôlée à 50 Hz par l'analyse de diverses tensions de développement en série connu. L'erreur sur l'amplitude des premiers harmoniques est inférieure à 5 % et pourrait être diminuée dans un appareil définitif; l'erreur sur la phase est inférieure à quelques degrés; cette dernière détermination est rendue plus précise si l'on repère non plus le maximum du courant mais son passage par zéro.

La réactance de l'appareil de mesure et le temps de désionisation des thyratrons limitent aux fréquences industrielles l'utilisation du procédé, mais la mesure électronique du courant moyen et l'emploi de tubes à vide permettraient d'atteindre des fréquences plus élevées.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2341.

(*Institut Électromécanique, Lille.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'importance des écarts entre les constantes exactes d'écran magnétique et les constantes évaluées à l'aide des relations asymptotiques.* Note (*) de MM. **Jean-René Didry** et **Jean Guy**, présentée par M. Paul Pascal.

Afin de déterminer, au niveau d'un noyau donné, la contribution à la constante d'écran magnétique des orbitales relativement éloignées, de nombreux auteurs utilisent diverses relations asymptotiques, d'origine théorique ou empirique, où intervient le plus souvent l'anisotropie magnétique de l'orbitale considérée. Il est toutefois essentiel de savoir à partir de quelles distances de telles méthodes de calcul deviendront pratiquement valables et la présente Note comporte des déterminations effectuées dans ce but, en se servant comme test d'orbitales suffisamment simples de la molécule d'hydrogène : il apparaît ainsi que des écarts relatifs supérieurs à 30 % subsistent encore à des distances de 3 Å du centre de gravité électronique de l'orbitale tandis qu'au voisinage de 1 Å les formules asymptotiques ne permettent plus aucune prévision correcte.

1. Dans une Note précédente (¹), il a été établi, à l'aide de la mécanique quantique, la relation asymptotique suivante, donnant les constantes d'écran approchées $\bar{\sigma}'_k$:

$$(1)\qquad \bar{\sigma}'_k = \frac{2\Delta}{3\rho^5}(2Z^2 - X^2 - Y^2)\qquad \text{(relation valable pour les électrons de type } \sigma),$$

où Δ est l'anisotropie d'un tenseur $\vec{K}$ de second rang tandis que X, Y et Z repèrent le noyau étudié par rapport aux axes principaux de $\vec{K}$ ($\rho = \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2}$ désigne simultanément la distance au centre de gravité de l'orbitale). Cette formule (1) provient directement de la relation fondamentale, exacte dans le cadre de l'approximation où la fonction propre non perturbée se réduit à un produit simple d'orbitales, soit

$$(2)\qquad \bar{\sigma}_k = \frac{e^2}{6mc^2}\int \frac{\Phi_{k0}^2\,\vec{r}_k\left(2\vec{r}'_k - \overrightarrow{\text{rot}}.\vec{G}'_k\right)}{r_k^3}\,d\tau.$$

Il est par suite important de comparer les valeurs $\bar{\sigma}_k$ et $\bar{\sigma}'_k$ pour diverses positions relatives du noyau et de l'orbitale contribuant à l'écran, afin de déterminer les conditions géométriques nécessaires pour que l'égalité approchée $\bar{\sigma}_k \# \bar{\sigma}'_k$ soit pratiquement acceptable.

2. Si nous admettons pour $\vec{G}'_k$ les formes analytiques usuelles ($G'_{kx} = \lambda yz$, $G'_{ky} = -\lambda zx$, $G'_{kz} = 0$ — origine prise au centre de gravité électronique de l'orbitale), les difficultés essentielles pour le calcul de $\bar{\sigma}_k$ à partir de (2) proviennent de l'existence d'intégrales à trois centres chaque fois que Φ_{k0} est prise identique à une combinaison linéaire d'orbitales atomiques hybrides Φ_1 et Φ_2. Cependant, il est également possible d'utiliser un autre type d'approximation, où l'on écrira

$$(3)\qquad \Phi_{k0} = N\sqrt{\Phi_1^2 + k\Phi_2^2}.$$

Cette forme analytique (3), dont le maniement est un peu moins aisé que celui des formes linéaires, présente pour notre problème l'avantage considérable de la disparition des intégrales à trois centres. Aussi, à titre de test, nous avons entrepris le calcul des constantes σ en divers points de l'axe et de la médiatrice de la liaison pour l'ensemble des deux orbitales

$$\Phi_0 = N\sqrt{e^{-2\alpha r_1} + e^{-2\alpha r_2}} \tag{4}$$

susceptibles de représenter la molécule d'hydrogène H_2.

Dans un premier temps, le paramètre α a été ajusté par la méthode de variation, en suivant la technique proposée par Finkelstein et Horowitz [2], et l'on trouve de cette manière une énergie de dissociation D inférieure à celle associée à la combinaison usuelle $\Phi_0 = N(e^{-\alpha r_1} + e^{-\alpha r_2})$. Cependant, les valeurs des susceptibilités magnétiques sont très acceptables à partir de (4) et la distance internucléaire d'équilibre est exacte, ainsi qu'on le constatera sur le tableau de comparaison ci-après :

	α.	R.	D.	Valeurs molaires 10^6. $\bar{\chi} = \frac{2\chi_{xx}+\chi_{zz}}{3}$.	$\Delta(\chi) = \chi_{zz} - \chi_{xx}$.
Orbitales :					
$\Phi = N\sqrt{e^{-2\alpha r_1} + e^{-2\alpha r_2}}$...	1,13	1,398 a_0	2,67 eV	$-4,31$	0,89
$\Phi = N(e^{-\alpha r_1} + e^{-\alpha r_2})$...	1,193	1,380 »	3,47 »	$-3,94$	0,62
Valeurs expérimentales...	–	1,40 »	4,72 »	$-3,94$ à $-3,99$ [3]	–

3. Bien entendu, la fonction (4) pourrait être améliorée grâce à l'introduction de paramètres supplémentaires, mais la densité électronique ainsi définie apparaît comme suffisante pour effectuer des comparaisons entre $\bar{\sigma}$ et $\bar{\sigma}'$, même si l'on devait maintenir quelques réserves en ce qui concerne les valeurs séparées de ces deux constantes d'écran.

Les déterminations numériques ont été conduites suivant l'axe de la liaison et suivant la médiatrice de la liaison, pour lesquelles on trouve, avec $\lambda = -0,238$ (valeur ajustée par application de la méthode de variation au cours du calcul des susceptibilités).

a. Suivant l'axe de la liaison :

ρ (unités a_0).	0.	0,7.	1,7.	2,7.	4,7.	6,7.	10,7.
$\bar{\sigma}.10^6$.....	39,5	27,3	6,40	0,939	$-0,0281$	$-0,0192$	$-0,00516$
$\bar{\sigma}'.10^6$....	∞	$-19,3$	$-1,35$	$-0,336$	$-0,0637$	$-0,0220$	$-0,00540$
$\frac{\bar{\sigma}}{\bar{\sigma}'}$......	0	$-1,41$	$-4,74$	$-2,79$	$+0,441$	0,873	0,956

(La valeur de $\bar{\sigma}$ correspondant à $\rho = 0,7\,a_0$ donne la constante d'écran associée à l'un des protons de la molécule H_2.)

b. Suivant la médiatrice de la liaison :

ρ (unités a_0).	0.	1.	2.	3.	5.	7.	10.
$\bar{\sigma}.10^6$..........	39,5	13,3	2,76	0,505	0,0363	0,0107	0,00334
$\bar{\sigma}'.10^6$.........	∞	3,31	0,413	0,122	0,0264	0,00964	0,00330
$\frac{\bar{\sigma}}{\bar{\sigma}'}$.............	0	4,02	6,68	4,14	1,38	1,11	1,01

On notera tout d'abord que la constante d'écran valable pour l'un des protons de H_2, soit $\sigma = 27,3.10^{-6}$, est très voisine de la valeur habituellement admise de $26,7.10^{-6}$ (4), ce qui est tout à fait satisfaisant. Quant au rapport $\bar{\sigma}/\bar{\sigma}'$, il varie dans d'assez larges limites avant de tendre régulièrement vers $+1$ pour les valeurs élevées de ρ.

En conclusion, nous remarquerons que ce n'est qu'au-delà de cinq ou six fois a_0 (suivant la direction) que la relation (1) permet d'approcher le résultat souhaité à 20 ou 30 % près. Pour les distances plus faibles, la formule asymptotique devient rapidement inacceptable et elle peut même (*cf.* résultats suivant l'axe de la liaison) conduire à des valeurs numériques opposées en signe à celles déduites de la relation exacte (2).

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) J. Guy, F. Cabaret et J. R. Didry, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3439.

(2) B. N. Finkelstein et G. E. Horowitz, *Z. Physik*, 48, 1928, p. 118.

(3) A. P. Wills et L. G. Hector, *Phys. Rev.*, 23, 1924, p. 209; T. Soné, *Phil. Mag.*, 39, 1920, p. 305.

(4) N. F. Ramsey, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 699; G. F. Newell, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 476.

(*Laboratoire de Physique moléculaire de la Faculté de Pharmacie de Paris et Groupe de Chimie théorique de l'École Polytechnique.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres infrarouges de l'anhydride carbonique sous pression en solution dans des solvants organiques.* Note (*) de Mlle **Janine Jacob**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons réalisé et mis au point un appareillage permettant l'étude de gaz sous pression en solution. Les spectres obtenus entre 5 600 et 610 cm⁻¹ avec CO_2, dissous dans CCl_4 et CS_2, présentent des modifications notables vis-à-vis des spectres à l'état gazeux (variations de fréquences en fonction de la pression et apparition de vibrations interdites).

1. L'effet de la dissolution, sur les spectres de vibration-rotation de gaz, a été examiné en particulier d'abord par Mlle M. L. Josien et ses collaborateurs, ensuite par nous-même (gaz non polaires en solution dans différents solvants organiques) [1], [2].

Dans une telle étude, on se trouve limité par la faible solubilité des gaz et par l'opacité des solvants. Ainsi, seules les bandes les plus intenses peuvent être observées; l'apparition des plus faibles nécessite des épaisseurs considérables, pour lesquelles le solvant possède une absorption très forte. Cette limitation nous a conduit à envisager de dissoudre le gaz sous pression dans le solvant, de manière à augmenter la concentration et diminuer ainsi l'épaisseur nécessaire à l'observation des bandes.

D'autre part, en plus des perturbations dues à la présence du solvant, on peut s'attendre à des interactions moléculaires sous l'effet de la pression (travaux de B. Vodar et collaborateurs sur les effets des pressions élevées obtenues à l'aide d'un gaz inerte).

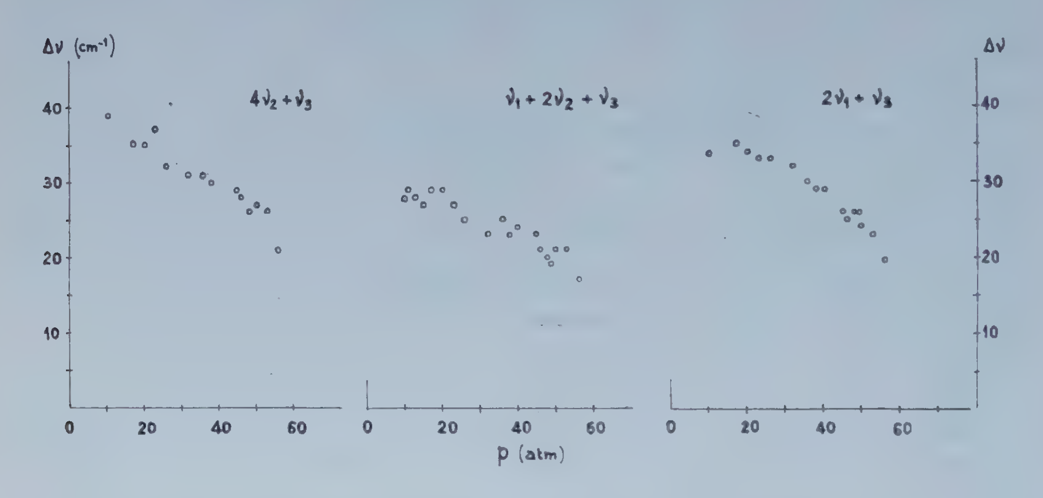
2. Au lieu d'enregistrer comme précédemment [1] les spectres de l'anhydride carbonique en solution à la pression ordinaire, nous avons dissous le gaz dans deux solvants, CCl_4 et CS_2, sous des pressions allant de 1 à 57 kg/cm² environ (tension de vapeur de CO_2 à la température des expériences). A titre de comparaison, il fallait également enregistrer les spectres de CO_2 seul, à des pressions variables entre les mêmes limites. Nous avons utilisé entre 5 600 et 610 cm⁻¹ deux spectromètres Perkin-Elmer (modèle 121 à simple faisceau, avec un prisme de LiF, et modèle 21 à double faisceau avec un prisme de NaCl).

L'appareillage spécial, que nous avons construit et mis au point avec l'aide de M. J. Robin du laboratoire des hautes pressions du C. N. R. S. à Bellevue, comporte, entre autres, comme cuve une bombe en acier inoxydable, équipée avec des fenêtres en NaCl qui malheureusement présentent une grande fragilité, quand on les soumet à des pressions allant jusqu'à 57 kg/cm². Aussi chaque fenêtre comporte-t-elle une épaisseur de 20 mm avec seulement un diamètre utile de 14 mm (épaisseurs de cuve employées : 0,2 et 5 mm). L'étanchéité de la cuve se trouvait assurée par des joints toriques enserrant les fenêtres sur leurs parois latérales. La dissolution du gaz dans le solvant n'étant pas instantanée, les mélanges

sont préparés à l'avance dans un réservoir relié à la cuve, dans un ensemble de petites dimensions facilement adaptable sur les différents spectromètres.

3. Une étude préliminaire des spectres à l'état gazeux indique qu'il n'y a pas de déplacement sensible des fréquences en fonction de la pression.

Lorsqu'on passe de l'état gazeux à la solution, toutes les fréquences sont abaissées comme on peut s'y attendre. Au fur et à mesure que la pression augmente, nous observons, d'une manière générale, une augmentation de la fréquence à l'état dissous. Dans la figure 1, nous avons porté, en fonction de la pression, les déplacements $\Delta\nu$ de la fréquence en solution dans CCl_4 par rapport à la fréquence à l'état gazeux pour les trois bandes $4\nu_2+\nu_3$



à 4 860,5, $\nu_1+2\nu_2+\nu_3$ à 4 983,5 et $2\nu_1+\nu_3$ à 5 109 cm^{-1} ([3]). On voit que ce déplacement reste sensiblement linéaire, en fonction de la pression, et que son ordre de grandeur est relativement important. Les résultats, obtenus en solution dans CS_2, que nous ne représenterons pas ici, montrent des effets du même ordre.

Le mouvement d'une molécule de CO_2 se trouverait donc moins perturbé, au fur et à mesure que les molécules voisines de solvant se trouvent remplacées par d'autres molécules de CO_2. A la limite, on arriverait à avoir la fréquence du CO_2 à l'état liquide, où les molécules de CO_2 sont gênées dans leurs vibrations seulement par elles-mêmes.

Nous remarquons, en plus, dans la solution, l'apparition de la bande de vibration de valence symétrique ν_1. Généralement interdite en absorption infrarouge dans les conditions normales, à cause du centre de symétrie de la molécule, suivant Welsh et collaborateurs ([4]), elle apparaît (déplacée par suite de la résonance de Fermi avec la bande $2\nu_2$), lorsqu'on opère sous pression et avec des longueurs de cuve assez importantes (maximum à 1388 et 1286 cm^{-1}) et, suivant Fahrenfort ([5]), ces bandes induites par la pression se retrouvent aussi dans les combinaisons. Nous avons, pour la première fois, mis en évidence les deux bandes en solution : ν_1 et $2\nu_2$ appa-

raissent respectivement à 1382 et vers 1275 cm^{-1}, la première déjà avec une pression de 10 kg/cm^2 sous une épaisseur de 5 mm dans CCl_4 (le solvant présentant une forte absorption dans la même région, $2\nu_2$ ne se laisse pas pointer exactement).

La forte intensité des bandes ν_3 à 2 349,3 cm^{-1}, $2\nu_2+\nu_3$ à 3 609 et $\nu_1+\nu_3$ à 3 716, dont nous avions donné les déplacements en solution à la pression ordinaire (1), ne nous permet pas une étude en fonction de la pression.

Nous avons pu observer, aux faibles pressions, la bande ν_3 de $C^{13}O_2^{16}$, située à 2 284,5 cm^{-1} à l'état gazeux, pour laquelle se produit un abaissement de 11 cm^{-1} en solution dans CCl_4.

La bande $\nu_1+\nu_2$ passe de 2 076,5 cm^{-1} à l'état gazeux à 2 061 dans CCl_4 sous 23 kg/cm^2 (pression la plus faible pour laquelle elle est observable) et 2 068 sous 56 kg/cm^2.

Notons enfin l'existence, aux pressions les plus élevées, vers 5 325 cm^{-1} en solution dans CCl_4 et 5 315 dans CS_2 d'une bande peu intense, non citée par Fahrenfort et collaborateurs (5).

Nous reviendrons prochainement sur l'interprétation des résultats et sur la vibration ν_2. Dès maintenant, *cette étude sous pression en solution permet donc de mettre en évidence, avec un appareillage relativement simple, des bandes trop faibles pour apparaître autrement que sous de très fortes pressions ou des épaisseurs très grandes, qui mettent en jeu des techniques compliquées.*

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) J. Jacob, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 523.

(2) J. Jacob, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1624.

(3) E. F. Barker et T. Y. Wu, *Phys. Rev.*, 45, 1934, p. 1.

(4) H. L. Welsh, N. E. Crawford et J. L. Locke, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 580; V. Gaizauskas et H. L. Welsh, *Colloque du C. N. R. S.*, Bellevue, 1957, p. 171.

(5) J. Fahrenfort, *Thèse*, Amsterdam, 1955; J. Fahrenfort, H. de Kluiver et T. P. J. H. Babeliowski, *Réunion internationale de Spectroscopie moléculaire*, Paris, 1953, p. 184.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Limite supérieure de la période du niveau excité à 351 keV du ^{143}Pr.* Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky, Robert Manquenouille, Raymond Richert** et **Albert Knipper**, présentée par M. Louis de Broglie.

Introduction. — Le schéma de désintégration le plus récent du ^{143}Ce est celui établi par Martin et coll. ([1]). Sur la base : 1° de la détermination expérimentale du coefficient de conversion du rayonnement γ de 294 keV et notamment du rapport K/L; 2° d'une limite supérieure de la période du niveau excité à 351 keV égale à 2.10^{-6} s; 3° de la parité de ce niveau indiquée par l'étude de la désintégration β du noyau de ^{143}Ce; 4° du rapport d'embranchement des rayonnements γ de 351 et 294 keV par lesquels ce niveau se désexcite, ces auteurs concluent à une multipolarité prédominante E_2 pour le rayonnement γ de 294 keV, n'excluant pas un mélange M_1. Nous avons essayé de mieux préciser le caractère multipolaire de ce rayonnement en tentant la mesure de la période du niveau excité à 351 keV du ^{143}Pr.

Mesure. — L'irradiation à la pile de CeO_2 produit les radioéléments ^{141}Ce (33 jours), ^{143}Ce (33 h) et ^{143}Pr (14 jours); cependant pour une durée d'activation de l'ordre d'un jour l'activité initiale en ^{143}Ce est bien supérieure à l'activité en ^{141}Ce; les sources de ^{143}Ce utilisées ont été ainsi irradiées.

L'étude des coïncidences retardées ($\beta - \gamma$) a été faite à l'aide d'un convertisseur temps-amplitude déjà décrit ([2]). Dans l'hypothèse d'une transition E_2 prédominante, le noyau de ^{143}Pr n'étant vraisemblablement pas déformé, nous avons tout d'abord détecté le rayonnement γ de 294 keV dans un cristal NaI (Tl) tandis que nous utilisions un scintillateur plastique mince NE 102 pour la détection des rayonnements β; sur cette dernière voie une large sélection d'énergie était effectuée au-delà de 600 keV. Les photomultiplicateurs utilisés étaient les tubes 56 AVP.

La courbe de résolution ($\beta - \gamma$) obtenue est montrée sur la figure 1 *a*. La « période » $t_{1/2}$ à deux décades au-dessous du maximum est $t_{1/2} = 3.10^{-10}$ s, ce qui laisse supposer que l'événement est prompt. La mesure a alors été poursuivie en remplaçant le cristal NaI par un scintillateur NE 102, une sélection fine d'énergie étant effectuée sur l'arête Compton du γ de 294 keV. La courbe de résolution (*fig.* 1 *b*) confirme que l'effet observé est instrumental. Nous considérons donc que la période du niveau à 351 keV est limitée supérieurement. D'où

$$T_{\frac{1}{2}} < 1.10^{-10} \text{ s}.$$

Conclusion. — Compte tenu du rapport d'embranchement des rayonnements γ de 351 et 294 keV, négligeant en première approximation le coeffi-

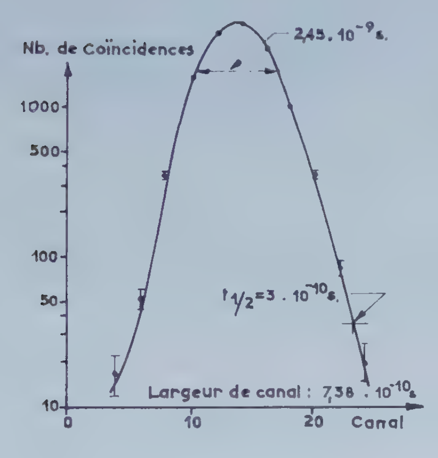
cient expérimental α_k (γ : 294 keV) $\sim$ 0.03, les valeurs théoriques de la période du niveau à 351 keV pour les multipolarités E_2 et M_1 du γ de 294 keV déduites du modèle extrême à une particule ([3]), sont respectivement : $T_{1/2} = 4{,}7.10^{-9}$ s et 8.10^{-13} s. D'autre part les valeurs théoriques des coefficients de conversion du γ de 294 keV sont ([4]) : $\alpha_k = 0{,}043$; K/L = 5,15

Figure : 1

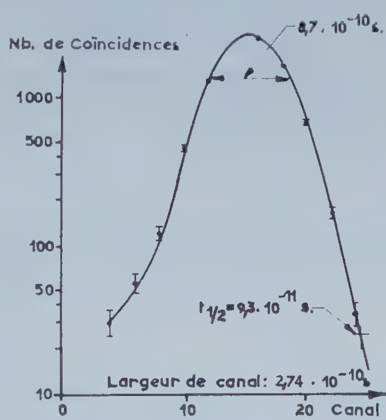
Limite supérieure de la Période du niveau excité à 351 KeV du ^{143}Pr.

Courbes des Coïncidences retardées ($\beta - \gamma$)

a) Rayonnement γ de 294 KeV sélectionné dans un Cristal NaI (Tl). Sélection large d'énergie sur le spectre β au delà de 600 KeV



b) Sélection étroite d'énergie faite sur l'arête Compton du γ de 294 KeV (Scintillateur plastique NE 102). Sélection large d'énergie sur le spectre β au delà de 600 KeV



pour E_2 et $\alpha_k = 0{,}057$; K/L = 8,3 pour M_1 ; les valeurs expérimentales sont ([1]) : $\alpha_k \sim 0{,}03$ et K/L = (6,1 $\pm$ 0,6). Sur cette base il est donc difficile de se prononcer. Mais la limite supérieure de la période que nous obtenons semble être en faveur d'une multipolarité M_1 fortement prédominante en accord avec la classification $g_{9/2}$ du modèle des couches pour le niveau à 351 keV.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) D. W. Martin et coll., *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 182.

(2) S. Gorodetzky, R. Richert, R. Manquenouille et A. Knipper, *Nucl. Instr.*, 7, 1960, p. 50.

(3) S. A. Moszkowski, *β and γ Ray Spectroscopy K*, Siegbahn, 1955.

(4) M. E. Rose, *Internal Conversion coefficients*, 1958.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Raies parasites produites par modulation du champ statique.* Note (*) de M. **Henri Ottavi**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous utilisons un spectrographe à champ directeur faible, $f_0 = 12\,000$ Hz, à prépolarisation par courant liquide, déjà décrit ([1]). Nous avons observé les phénomènes dus à la modulation du champ statique directeur, modulation créée par rotation de l'échantillon.

Principe de la méthode de l'échantillon tournant. — Williams et Gutowsky ([2]) ont étudié en détail l'effet de la rotation d'un échantillon solide tournant dans un champ statique à gradient constant. Soit $2\delta_0$ l'inhomogénie maximale due au gradient dans le volume de l'échantillon et Ω la vitesse angulaire de l'échantillon, chaque point de l'échantillon subit un champ variant dans le temps :

$$H = H_0 + \delta \sin \Omega t.$$

δ étant une fraction de δ_0 proportionnelle à la distance à l'axe de rotation. On montre que si la rotation est suffisamment rapide, c'est-à-dire telle que

$$\frac{\gamma \delta_0}{\Omega} \ll 1, \tag{1}$$

les moments magnétiques nucléaires ne sont sensibles qu'à la valeur moyenne H_0 du champ. Ce sont les conditions classiques de Bloch qui mènent à un signal plus étroit et plus intense, ce qui montre l'intérêt de l'échantillon tournant. Si (1) n'est pas satisfaite, le signal est modulé en fréquence. On obtient une raie centrale pour la fréquence $\omega_1/2\pi = \gamma H_0$, et des raies latérales pour les fréquences $(1/2\pi)(\omega_1 \pm \Omega)$, $(1/2\pi)(\omega_1 \pm 2\Omega)$, ... Si l'on balaie en champ, à fréquence fixe $\omega_1/2\pi$, on observe les raies parasites pour les valeurs

$$H_0 \pm n\frac{\Omega}{\gamma}. \tag{2}$$

Signalons ici que la condition (1) n'est suffisante que si le champ excitateur est petit, $h_1 \ll \delta_0$ (h_1, composante circulaire). Nous verrons qu'il n'en est plus de même si h_1 croît.

Dans notre appareil la rotation est produite par une arrivée tangentielle du liquide dans le récipient contenant l'échantillon ([3]). Par photographie nous avons observé que la vitesse angulaire n'est pas la même pour tous les points de l'échantillon, ce qui produira un élargissement des raies latérales. Sa valeur moyenne est cependant proportionnelle au débit

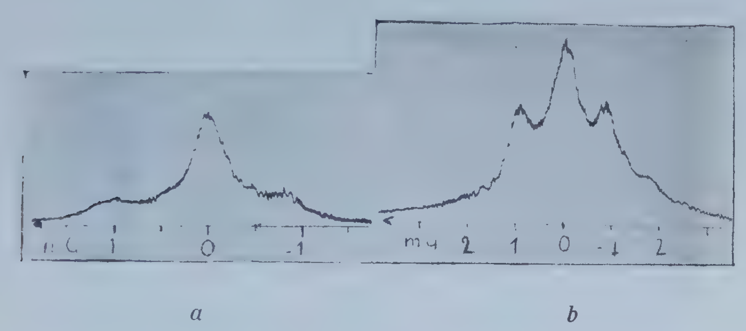
$$\omega_s = m\,D, \qquad m \# \frac{0{,}14}{2\pi}. \tag{3}$$

Ici le champ statique est produit par des bobines d'Helmholtz. Pour un tour complet le champ passe par deux maximums et deux minimums. On doit donc prendre

$$\Omega = 2\omega_s = 2mD. \qquad (4)$$

Résultats expérimentaux. — 1° h_1 *petit.* — Pour un débit faible (15 cm³/s) on observe une raie centrale et deux raies latérales (*fig.* 1 *a*).

Si D croît, les raies latérales s'amenuisent. A partir de D = 20 cm³/s environ, on peut les considérer comme négligeables (amplitude inférieure à 3 % de la raie principale).



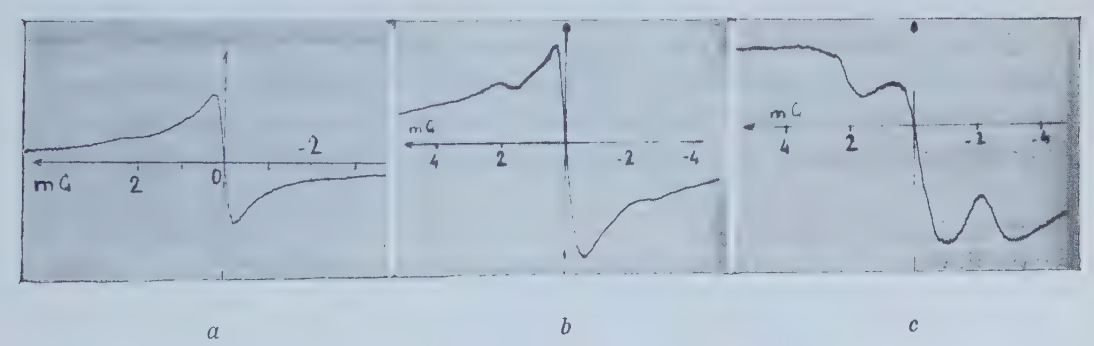
a *b*

Fig. 1. — Raies parasites observées sur un signal d'absorption, pour un débit faible, D = 14,6 cm³/s.

a. $h_1 = 0{,}023$ mG très petit devant $\delta_0 \neq 1$ mG;

b. $h_1 = 0{,}16$ mG; l'importance des raies parasites croît.

D'après la référence (²), les raies latérales ont une amplitude relative de 3 % pour $k = \gamma\,\delta_0/\Omega = 0{,}5$. On peut en déduire une valeur approximative de l'inhomogénie totale du champ : $2\,\delta_0 = 2$ mG. Cette valeur recoupe celle qu'on obtient comme largeur de raie d'un échantillon non tournant. Remarquons qu'avec l'échantillon tournant la largeur de la raie centrale est 0,5 mG.



a *b* *c*

Fig. 2. — Raies observées sur un signal de dispersion pour un débit plus fort, D = 29,2 cm³/s (le gain n'est pas le même pour les trois courbes).

a. $h_1 = 0{,}023$ mG; raies négligeables; *b.* $h_1 = 0{,}23$ mG; *c.* $h_1 = 0{,}7$ mG.

Les raies latérales deviennent importantes. La raie centrale diminue. Pour h_1 très grand (quelques mG) les trois raies se confondent en une seule, la rotation n'intervient plus.

2° *h_1 non négligeable devant δ_0.* — Quand h_1 croît, les raies latérales croissent (*fig.* 1, *a* et *b*). Même si le débit est supérieur à 28 cm³/s on peut obtenir des raies latérales intenses pour des valeurs de h_1 suffisantes (*fig.* 2). Sur la figure 3, on a représenté en fonction du débit, le champ h_1 nécessaire pour obtenir des raies latérales d'intensité relative donnée (évaluée en pourcentage de la raie principale de 3 à 10 %).

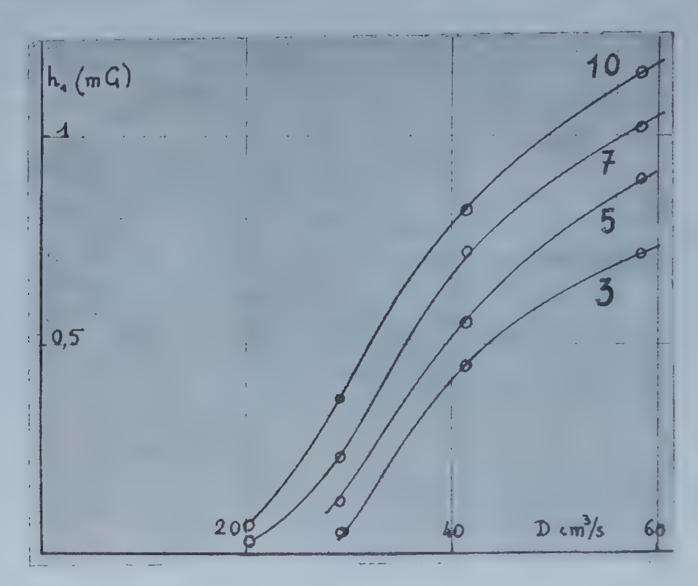


Fig. 3. — En fonction du débit, champ h_1 nécessaire pour obtenir des raies latérales d'une importance relative donnée (en pourcentage de la raie principale). Si D est inférieur à 28 cm³/s, ces raies dépassent 3 % même pour h_1 faible.

On peut montrer que pour $h_1 \gg \delta_0$, la relation (1) doit être remplacée par la relation

$$\frac{\gamma h_1^2}{\Omega \delta_0} = \frac{\gamma h_1^2}{2 m \mathrm{D} \delta_0} \ll 1. \tag{5}$$

On peut donc attendre pour les courbes de la figure 3, une forme de parabole à axe OD, du moins pour les fortes valeurs de h_1. On a donc observé des raies latérales pour tous les débits utilisés (de 15 à 60 cm³/s); on a vérifié que l'écart des raies était bien conforme aux formules (2) et (4).

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(¹) H. Benoit et H. Ottavi, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2708.

(²) G. A. Williams et H. S. Gutowsky, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 278.

(³) J. Hennequin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2711.

(*Laboratoire d'Électronique de la Sorbonne, B. P. n° 9, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Influence du champ dipolaire sur la résonance nucléaire du fer 57 dans le grenat d'yttrium et de fer.* Note (*) de Mlle **Françoise Boutron** et M. **Claude Robert**, présentée par M. Francis Perrin.

L'existence d'un champ dipolaire magnétique au niveau des ions Fe^{3+} dans le grenat d'yttrium et de fer permet d'expliquer la structure et les largeurs des raies de résonance nucléaire des noyaux de ^{57}Fe observées dans les sites 16 *a*.

1. Calcul du champ dipolaire. — Dans le grenat de fer et d'yttrium, cristal cubique, l'énergie dipolaire *globale* est nulle pour un échantillon sphérique, mais le champ dipolaire vu par chaque atome magnétique ne l'est pas nécessairement. Nous avons calculé ce champ, pour les différents sites 16 *a* et 24 *d*, dans le cas d'un monocristal sphérique aimanté à saturation. Alors les moments magnétiques des ions Fe^{3+} 16 *a* ont tous la même valeur $+\vec{m}$, ceux des ions Fe^{3+} 24 *d* ont tous la même valeur $+\vec{m}'$, $-\vec{m}$ et $+\vec{m}'$, étant parallèles à la densité d'aimantation globale $\vec{M}_s$.

Soit O*xyz* un système d'axes trirectangles parallèles aux côtés de la maille cubique. Un dipôle $\vec{m}$ situé au point A $\left(\overrightarrow{OA} = \vec{r}\right)$ crée au point O un champ dipolaire $\vec{H}_d$ dont la composante sur O*x* par exemple s'écrit

$$H_{dx} = \frac{3x^2 - r^2}{r^5} m_x + \frac{3xy}{r^5} m_y + \frac{3xz}{r^5} m_z = A_{xx} m_x + A_{xy} m_y + A_{xz} m_z.$$

Si l'on considère maintenant un ensemble de dipôles tous égaux situés aux points A_i ($i = 1, \ldots, p, \ldots$), pour obtenir le champ dipolaire en O on devra calculer les quantités $A_{xx} = \sum_i A_{x_i x_i}$, $A_{xy} = \sum_i A_{x_i y_i} \ldots$

On remarque que les environnements des différents sites 16 *a* se déduisent les uns des autres par des rotations de $\pm \pi/2$ et $\pm \pi$ autour des axes O*xyz* et des rotations de $\pm 2\pi/3$ autour des axes ternaires $\langle 111 \rangle$ ([1]). On fait des remarques analogues pour les sites 24*d*. Si l'on utilise des axes XYZ, X'Y'Z' parallèles aux côtés de la maille et *liés à l'environnement*, les contributions des ions magnétiques situés à l'intérieur d'une sphère centrée sur un site donné sont telles que :

— pour un site 16 *a* : $A_{XX} = A_{YY} = A_{ZZ} = 0$, $A_{XY} = A_{YZ} = A_{ZX}$;

— pour un site 24 *d* : $A_{X'Y'} = A_{Y'Z'} = A_{Z'X'} = 0$ et $A_{X'X'} = A_{Y'Y'} = -A_{Z'Z'}/2$.

Le calcul des coefficients A_{XX}, A_{YY}, ... pour les différents sites a été fait par sommation directe des contributions des ions magnétiques situés à l'intérieur d'une sphère de centre le site considéré et de rayon égal à 10 fois le côté *a* de la maille ($a = 12{,}376$ Å). La précision ainsi obtenue est bonne (l'erreur relative due aux ions négligés est de l'ordre de 1/4 000e).

En prenant comme unité de longueur le côté de la maille on trouve :

— pour les ions 24 *d* entourant un ion 16 *a* : $A_{XY} = -83,58$;

— pour les ions 24 *d* entourant un ion 24 *d* : $A_{Z'Z'} = -49,274$;

— pour les ions 16 *a* entourant un ion 24 *d* : $A_{Z'Z'} = -48,570$;

(le champ créé par les ions 16 *a* en un site 16 *a* est nul).

Les champs dipolaires qu'on en déduit étant très petits par rapport aux champs hyperfins mesurés sur les mêmes ions (2), la seule quantité observable est la projection du champ dipolaire sur la direction du champ hyperfin. Si $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ sont les cosinus directeurs de la densité d'aimantation $\vec{M}_s$ par rapport à $Oxyz$ et si $|\vec{m}| \simeq |\vec{m'}| \simeq 5\,\mu_B$ (très basse température), on obtient pour les différents sites les valeurs suivantes de $(\vec{H}\,\text{dip.}\,\vec{M}_s)/|\vec{M}_s|$ Oe (avec, pour chaque site, des poids statistiques égaux) :

Sites 16 *a* :

$$-4\,088(\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2\alpha_3 + \alpha_3\alpha_1), \qquad -4\,088(-\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2\alpha_3 - \alpha_3\alpha_1),$$
$$-4\,088(-\alpha_1\alpha_2 - \alpha_2\alpha_3 + \alpha_3\alpha_1), \qquad -4\,088(\alpha_1\alpha_2 - \alpha_2\alpha_3 - \alpha_3\alpha_1).$$

Sites 24 *d* :

$$-17,2(3\alpha_1^2 - 1)/2, \quad -17,2(3\alpha_2^2 - 1)/2, \quad -17,2(3\alpha_3^2 - 1)/2.$$

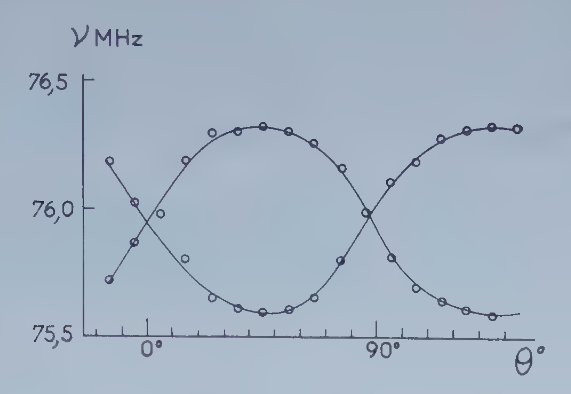
On prévoit donc, pour le signal de résonance nucléaire des ions Fe^{3+} 16 *a*, une structure d'origine dipolaire comportant quatre raies d'égales intensités; l'écart maximum des raies extrêmes obtenu quand $\vec{M}_s$ est dirigée suivant un axe ⟨111⟩ (direction de facile aimantation) est $\Delta H = 5\,450$ Oe (la structure se réduit alors à deux raies d'intensités 3 et 1). De même pour les ions Fe^{3+} 24 *d* on prévoit une structure comportant trois raies d'égales intensités; l'écart maximum des raies extrêmes, obtenu quand $\vec{M}_s$ est parallèle à ⟨100⟩ est $\Delta H = 3/2 \times 17,2 \sim 26$ Oe, écart trop petit pour être observé : si l'on élève la température, ΔH varie jusqu'à atteindre — 67 Oe à 300°K.

2. Vérifications expérimentales sur la résonance nucléaire des noyaux de ^{57}Fe dans le site 16 *a* du grenat d'yttrium et de fer. — La résonance est étudiée par une méthode d'écho de spin, l'échantillon, de forme sphérique, étant à une température de 4,2°K.

1° *Résonance dans un champ suffisamment fort pour chasser les parois de Bloch (aimantation uniforme).* — Nous avons fait une étude analogue à celle déjà faite sur le site 24 *d* (2). Le champ de résonance est $H = H_0 + H_n + H_d$, où H_0 est le champ appliqué, H_n le champ hyperfin et H_d la projection du champ dipolaire sur l'aimantation.

En plaçant le champ magnétique H_0 dans le plan (001) on doit observer seulement deux raies, le champ H_d pouvant prendre les deux valeurs $H_d = \pm (2\,044) \sin 2\theta$ (Oe) (si l'on appelle θ l'angle de H_0 avec la direction [100]).

La variation expérimentale des fréquences de résonance avec θ est représentée sur la figure.



On constate que l'écart maximal entre les raies (5 300 Oe) est plus grand que l'écart théorique (4 088 Oe); ce fait pourrait s'expliquer par une très légère anisotropie de l'interaction hyperfine.

2° *Résonance dans les parois de Bloch* (*en l'absence de champ extérieur*). — En champ nul, seuls les noyaux de ^{57}Fe situés dans les parois de Bloch sont observés ([3]). Le champ de résonance théorique en un point de la paroi est $H = H_n + H_D + H_d$, où le champ $H_D = +4\pi M_s/3$ provient de la différence entre le champ démagnétisant régnant dans une sphère et le champ démagnétisant dans une paroi de Bloch.

Dans une paroi, par suite de la rotation de l'aimantation, le champ H_d varie de manière continue; on observe ainsi une seule raie très large : la largeur de l'écho est de 20 μs hors des parois (environ 80 gauss) et de 4 μs dans les parois (environ 400 gauss).

De plus on observe une différence entre la fréquence de résonance observée au maximum d'intensité et la fréquence centrale $\gamma(H_n + H_D)$, correspondant à un champ dipolaire nul, qu'on déduit des mesures faites en champ fort (1600 Oe soit 200 kHz). On peut expliquer quantitativement ce résultat par l'effet de la structure dipolaire dans la paroi de Bloch en tenant compte du fait que les directions $\langle 111 \rangle$ sont les directions privilégiées de l'aimantation dans le grenat.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) F. Bertaut et F. Forrat, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 382; S. Geller et M. A. Gilleo, *Phys. Chem. of Solids*, 3, 1957, p. 30.

(2) C. Robert, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1442.

(3) A. M. Portis et A. C. Gossard, *J. Appl. Phys.*, 55, 1960, p. 2055.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductibilité en fonction de la température et association moléculaire dans le système binaire eau-acide acétique.* Note (*) de MM. **Georges Perrault** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

La conductibilité des mélanges eau-acide acétique a été mesurée en fonction de la température. On note l'existence de plusieurs transformations en phase liquide et l'on donne les variations de l'énergie d'activation de conductibilité avec la composition. On met en évidence une discontinuité de structure au voisinage de 20 % d'acide dans l'eau et l'on suppose l'existence de deux associations moléculaires.

Dans une Note précédente [1] nous avons étudié les mélanges à faibles teneurs en eau. Nous avons repris cette étude en augmentant le degré de pureté de l'acide utilisé dont les caractéristiques énergétiques sont alors légèrement modifiées. L'étude porte sur la zone allant de 1 à 99 % d'acide dans l'eau. Pour les faibles teneurs en eau on a pu mettre en évidence six transformations successives en milieu liquide et quatre seulement en solutions diluées d'acide dans la zone de température considérée (inférieure à 50°). Les courbes de variation des températures correspondant à ces différentes transformations (*fig.* 1) délimitent des zones concentration-température dans lesquelles on a suivi les variations de l'énergie d'activation de conductibilité [2] :

$$E_\lambda = \frac{d}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \ln \lambda.$$

Ces courbes convergent vers les températures de fusion des corps purs. Pour les faibles teneurs en eau les énergies E_λ correspondant à chacune de ces zones sont égales, la transformation affectant seulement le milieu et non les porteurs de charges. Pour les concentrations en eau supérieures on note une variation discontinue de ces énergies entre chaque zone. Les variations, avec la composition, des énergies E_λ correspondantes à chacune des zones concentration-température montrent (*fig.* 2) une anomalie importante pour une concentration comprise entre 20 et 25 % d'acide dans l'eau. Cette valeur correspond au maximum de conductibilité des mélanges eau-acide acétique. Par ailleurs, elle correspond exactement à celle indiquée [3], [4] dans le cas de la dismutation de Pb_3O_4 en milieu acétique, comme frontière entre les solutions « aqueuses » d'acide où l'oxyde réagit sous forme de solution saturée et les solutions « acétiques » d'eau où l'oxyde réagit à l'état solide, le mécanisme réactionnel et les variations de la tension rédox du système étant différents. L'ensemble de ces éléments conduit à supposer l'existence de structure différente pour ces deux types de solutions. Par ailleurs, on note sur les courbes de transformation (*fig.* 1) trois zones distinctes pouvant être reliées à des associations moléculaires

pour lesquelles le rapport CH_3COOH/H_2O vaudrait 1/4, 1/1, 4/1. Ces différentes valeurs seraient en relation, d'une part avec la solvatation du proton par 4 mol d'eau ([4]), ([5]) correspondant au système ionique CH_3COO^-, $H^+(H_2O)_4$ et, d'autre part, avec une solvatation possible par 4 mol d'acide avec le système ionique OH^-, $H^+(CH_3COOH)_4$. La composition moyenne correspondrait à une importance équivalente des deux systèmes. On aurait alors pour les corps purs les systèmes ioniques OH^-, $H^+(H_2O)_4$ et CH_3COO^-, $H^+(CH_3COOH)_4$. L'existence de ces différents ions permet d'expliquer la conductibilité dans le système eau-acide acétique ([3]), ([4]) et l'interprétation des résultats précédents.

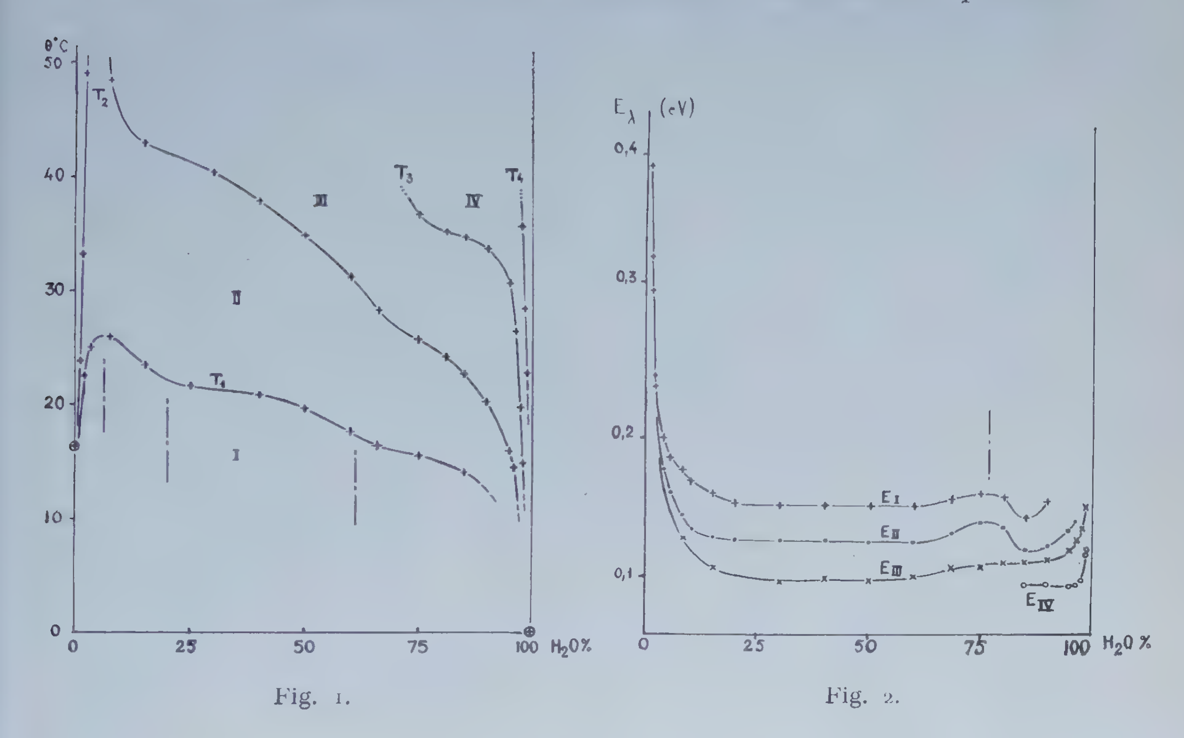


Fig. 1.

Fig. 2.

L'énergie électrostatique emmagasinée par la solvatation ([5]) étant plus faible pour le proton solvaté par 4 mol d'acide que pour le proton solvaté par 4 mol d'eau, l'énergie d'activation de conductibilité se trouvera donc modifiée considérablement dès l'apparition au sein du liquide des ions $H^+(CH_3COOH)_4$. En effet. le dipôle équivalent à la molécule d'acide acétique possède un moment dipôlaire de 1,04 debye ([6]) correspondant à un seul couple de charge, et situé à une plus grande distance du proton central que le doublet équivalent à la molécule d'eau. On peut noter l'apparition de ces ions sur la figure 1 entre 20 et 25 % d'acide, cette concentration décroissant quand la température augmente. Enfin étant donné les dimensions de la molécule d'acide acétique, on peut estimer à 4,5 Å environ le rayon de l'ion $H^+(CH_3COOH)_4$, ce qui, en tenant compte des dimensions admises pour l'ion OH^-, donne pour valeur de la distance

minimale d'approche de ces deux ions une valeur proche de 5,5 Å, voisine de celle trouvée expérimentalement (7), en accord avec la théorie de Denison et Ramsey (8).

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) G. PERRAULT et J. BRENET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 104.
(2) I. FRENKEL, *Kinetic theory of liquids*, Oxford, 1946.
(3) G. PERRAULT, *Thèse 3e cycle*, Strasbourg, juillet 1960.
(4) G. PERRAULT et J. BRENET, *Electrochemica Acta* (sous presse).
(5) G. PERRAULT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4145.
(6) B. BRIEGLEB, *Z. Phys. Chem.*, 10 B, 1930, p. 205.
(7) TH. B. HOOVER, *Thèse*, Pennsylvania State University, juin 1960.
(8) J. T. DENISON et J. B. RAMSEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2615.

(*Laboratoire de Chimie physique du Corps Solide et d'Électrochimie, Faculté des Sciences, Université de Strasbourg.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de réactions d'addition par des mesures de permittivité.* Note (*) de MM. **Claude Abgrall** et **Roger Barre**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les mesures de permittivité permettent de mettre nettement en évidence l'existence de combinaisons chimiques. La méthode [1] consiste à étudier des mélanges de deux solutions équimoléculaires de deux corps polaires A et B dans un même solvant non polaire : la permittivité varie linéairement en fonction de la proportion de l'une des solutions dans le mélange avec une cassure à un endroit qui correspond à un rapport stœchiométrique de A et B.

Le fondement de la méthode est nettement empirique : on vérifie préalablement que la permittivité de chacune des solutions varie linéairement en fonction de la concentration de A et B respectivement dans un domaine qui encadre la concentration choisie pour les mesures. La figure 1 représente les variations $\varepsilon(N)$ (N, concentration moléculaire) de plusieurs solutions benzéniques : la linéarité se conserve jusqu'à 1 mole/l, on a choisi 0,5 mole/l pour les mélanges de solutions. La figure 2 représente les résultats pour les solutions d'acide acétique et de pyridine, la figure 3 pour les mélanges de solutions d'aniline et de phénol, à plusieurs températures. On voit que dans le premier cas la cassure se produit pour des proportions équimoléculaires, dans le second cas pour un rapport de 2 mol de phénol à 1 mol d'aniline.

Silberstein [2] a donné une justification thermodynamique de la linéarité de la courbe permittivité-concentration pour des solutions idéales : ce n'est pas le cas des solutions relativement concentrées étudiées ici. On peut en rendre compte plus valablement [3] à partir de l'équation de Debye :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_{K} N_K \left(\alpha_K + \frac{\mu_K^2}{3kT} \right)$$

(N_K, molécules par unité de volume du corps K de moment μ_K et de polarisabilité α_K).

Pour nos mesures, il suffit de remarquer que $\varepsilon + 2$ est stationnaire à concentration variable (ε varie au plus de 0,2 autour de la valeur 4,5, et ceci serait plus rigoureux avec des solutions équimoléculaires plus diluées).

Cette équation permet aussi de rendre compte de la discontinuité de la pente de la courbe. Par exemple, pour le cas aniline-phénol, dans la première partie linéaire on a en solution l'aniline et le composé d'addition, dans la deuxième partie linéaire on a le composé et le phénol. A l'endroit de la cassure, il y a remplacement du phénol par l'aniline, donc variation brusque du terme correspondant $\alpha_K + (\mu_K^2/3\,kT)$.

Notons que le raisonnement suppose la réaction complète; le fait que cette hypothèse n'est sans doute qu'approchée est contrebalancé par le degré de concentration non négligeable des corps réagissants et par la

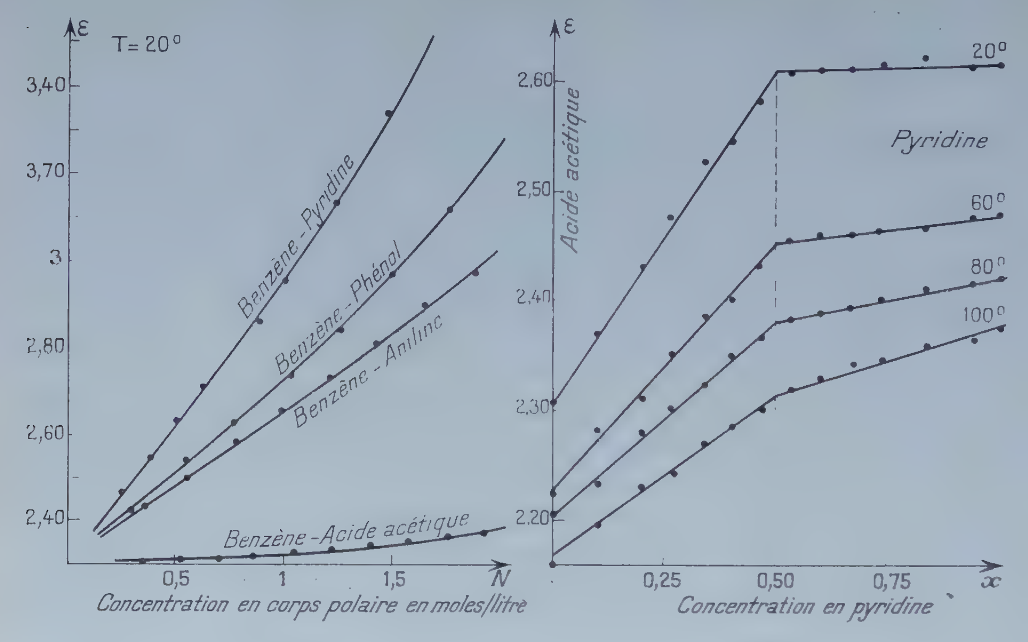


Fig. 1.

Fig. 2.

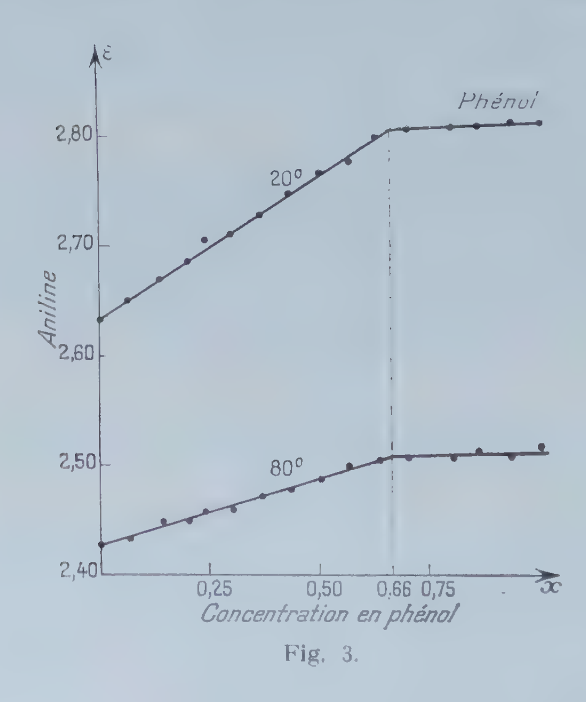


Fig. 3.

constance de la concentration pour les divers mélanges; il ne tient pas compte de l'association des molécules polaires bien connue, par exemple pour l'acide acétique.

L'intérêt des mesures à plusieurs températures est de mettre en évidence le domaine de stabilité des composés : les interactions qui assurent leur individualité chimique sont contrebalancées par l'agitation thermique. On voit sur les figures 2 et 3 que l'angle obtus des deux portions de droite s'ouvre régulièrement et laisse prévoir l'obtention d'une droite pour une température suffisamment élevée : le composé serait dissocié complètement; l'étanchéité actuelle de la cellule (4) de mesure nous a limité à 100°. De nouvelles mesures à plus hautes températures sont projetées ainsi que des études parallèles par d'autres méthodes (mesure du moment dipolaire des composés, cryoscopie, mesure de densités) afin de mettre en évidence les processus élémentaires mis en jeu.

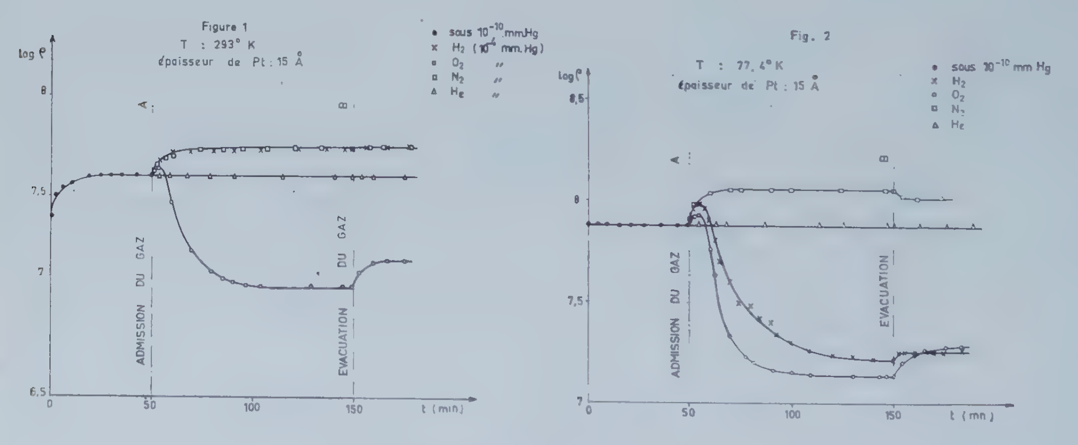
(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) P. Laurent, *Ann. Chim.*, 10, 1938, p. 397-483.
(2) L. Silberstein, *Wied. Ann.*, 56, 1895, p. 661.
(3) R. Barre, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1961.
(4) C. Abgrall, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 76.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption des gaz et conductibilité électrique des couches très minces de platine.* Note (*) de M. **Sen-Sik Minn**, Mlle **Suzanne Offret** et M. **Boris Vodar**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les variations de la résistance électrique de dépôts très minces de platine, causées par adsorption des gaz, dépendent de la nature des films adsorbés. Les résultats expérimentaux à 293 et à 77,4°K, examinés en fonction des potentiels d'ionisation et des électroaffinités des gaz, suggèrent que l'hydrogène est d'abord adsorbé toujours à l'état atomique puis, à 77,4°K, à l'état moléculaire et, qu'à ces deux températures, l'oxygène donne d'abord un film atomique puis un film moléculaire, l'azote est seulement adsorbé à l'état atomique, et l'hélium ne peut être adsorbé.

Dans une enceinte à ultra-vide nous avons étudié, à 293 et à 77,4°K, les variations de la résistance électrique de dépôts très minces de platine, causées par l'adsorption d'hydrogène, d'oxygène, d'azote ou d'hélium. Les dépôts, préparés dans un vide de 10^{-10} mm Hg complètement exempt de mercure [1], sont obtenus par évaporation thermique. Leur résistance superficielle initiale à 293°K était $2.10^7\ \Omega$, correspondant à 15 Å environ. Les gaz spectroscopiquement purs se trouvaient admis sous 5.10^{-4} mm Hg, à travers une membrane perméable ou par ouverture progressive d'une vanne selon les cas. Durant l'adsorption, la pression était continuellement rajustée, et l'on enregistrait la résistance électrique des dépôts.



Les figures 1 et 2 concernent respectivement des dépôts maintenus à 293 et à 77,4°K. Notons que l'hélium n'est pas adsorbé, que les effets causés par O_2 sont semblables aux deux températures, qu'avec N_2 on n'observe que des augmentations de résistance, et que H_2 produit des variations différentes selon la température.

Comme on le montre en détail dans un autre Mémoire [2], les effets décrits ne peuvent être dus ni à l'action mécanique du choc des molécules (dépôts insensibles à l'hélium), ni à un réarrangement de la couche métallique, dû à l'échauffement local causé par le dégagement de la chaleur

d'adsorption (l'effet serait alors toujours de même signe et ne se manifesterait pas aux basses températures). Par ailleurs, on peut prévoir le signe des liaisons de covalence polarisée ([2]), ([3]), qui peuvent se former par adsorption des gaz à la surface des métaux, en considérant l'électroaffinité et le potentiel d'ionisation du gaz en fonction du travail de sortie du métal : si le niveau occupé le plus élevé de l'adsorbat se place au-dessus du niveau de Fermi du métal, un électron peut être déplacé de l'adsorbat vers le métal, et le film adsorbé est positif vers l'extérieur. Inversement, s'il y a un niveau d'énergie vacant au-dessous du niveau de Fermi du métal. Quand les charges positives de la couche dipolaire formée par adsorption apparaissent orientées vers l'extérieur, le travail de sortie électronique est diminué, et inversement dans le cas contraire.

Or il est admis ([4]) que la résistance électrique des couches métalliques granulaires suit une loi exponentielle dépendant du travail de sortie φ (ce travail de sortie est très faible et correspondrait à une sorte d'énergie d'activation). Il en résulte que la résistance électrique doit suivre les variations de φ.

Tableau I.

Films formés sur platine en liaison avec les électroaffinités et les potentiels d'ionisation des gaz.

Gaz.	Électroaffinités (eV) ([6]), ([7]), ([8]).	Potentiels d'ionisation (eV) ([9]).	Signe des films formés sur platine à 293°K.	Signe des films formés sur platine à 77,4°K.
H	+0,74	+13, 5	—	—+
H_2	—2, 4	+15, 6		
O	+1, 0	+13,55	—+	—+
O_2	—1, 2	+12, 5		
N	—0,6 ∼ 0,0	+14,48	—	—
N_2	–	+15, 5		
He	—0,53	+24, 4	Aucun	Aucun

Pour comparer les films formés par adsorption, nous avons dressé le tableau I, où nous donnons les électroaffinités ([5]), ([6]), ([7]), les potentiels d'ionisation ([8]) des gaz à l'état atomique et à l'état moléculaire, et enfin les signes des films formés, observés expérimentalement. Si l'on suppose la formation de liaisons de covalence polarisée, à un faible potentiel d'ionisation du gaz doit correspondre la naissance d'un film positif, et à une électronégativité élevée, celle d'un film négatif, le signe du film dépendant, en définitive, des effets conjugués de l'électroaffinité et du potentiel d'ionisation. Ainsi se formeront aisément les films positifs de O, O_2, H et, dans une moindre mesure, de N. Quant aux films négatifs, on les obtiendra avec plus de facilité pour O, H, He puis N. L'examen du tableau I et la connaissance des énergies de dissociation des gaz (quelques électrons-volts) nous suggèrent :

Système Pt-H_2. — Le film négatif correspond à l'hydrogène atomique (puisque l'électro-affinité de cet atome est élevée); et le film positif donc à l'hydrogène moléculaire.

Système Pt-O_2. — Le film négatif correspond à l'oxygène atomique (puisque cet atome est le plus électronégatif) et le film positif à l'oxygène moléculaire (il apparaît même à 293°K et ceci s'explique par la faible valeur du potentiel d'ionisation de la molécule O_2).

Système Pt-N_2. — En raison des valeurs élevée du potentiel d'ionisation pour l'azote dissocié ou non dissocié il est normal de ne pas observer de film positif. Le film négatif correspond sûrement à l'azote atomique; en effet, bien que l'électroaffinité de l'atome d'azote soit faible, celle de la molécule est certainement très inférieure à zéro.

Système Pt-He. — Le potentiel d'ionisation de l'hélium est trop élevé et ce gaz ne peut former de liaison de covalence avec le platine.

Les résultats, que nous avons décrits ici, ne peuvent évidemment à eux seuls prétendre à une conclusion décisive; mais il est intéressant de constater que notre méthode simple, qui se ramène à une mesure de résistance électrique, permet de rendre compte des différents états d'adsorption des gaz par les surfaces métalliques.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) S. Minn, Mlle S. Offret et B. Vodar, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3445.
(2) Mlle S. Offret, *Thèse*, Paris, 1961.
(3) J. C. P. Mignolet, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 19.
(4) W. M. H. Sachther et G. J. H. Dorgelo, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 27.
(5) N. Mostovetch et B. Vodar, *Semi conducting materials*, 1951, p. 260.
(6) H. S. W. Massey, *Negative ions*, Cambridge University Press, 1950.
(7) H. A. Skinner et H. O. Prichard, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1254.
(8) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 782.
(9) *Handbook of Chemistry and Physics*, 34e éd., 1952, p. 2177-2182.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de l'autodiffusion de l'uranium en phase α.* Note (*) de MM. **Yves Adda**, **Alexis Kirianenko** et **Claude Mairy**, transmise par M. Georges Chaudron.

Au moyen de techniques déjà décrites (1), (2), on a déterminé les coefficients de l'autodiffusion et l'énergie d'activation correspondant à l'autodiffusion de l'uranium en phase α. Une étude autoradiographique montre, d'autre part, que l'autodiffusion en volume s'accompagne d'une autodiffusion intergranulaire au-dessous de 600°C, et que l'anisotropie de diffusion est probablement faible.

Dans des publications antérieures (1), (2), (3) on avait déjà déterminé les constantes caractérisant l'autodiffusion de l'uranium dans les phases γ (cubique centrée) et β (quadratique). Le présent travail, concernant l'autodiffusion de l'uranium en phase α (orthorhombique), a été effectué en utilisant des techniques analogues à celles employées dans l'étude de l'autodiffusion en phase β (3).

Les couples de diffusion sont composés de deux cylindres de 10 mm de diamètre et 10 mm de hauteur, l'un d'uranium naturel et l'autre d'uranium enrichi en ^{234}U. Ce dernier est constitué par l'uranium (d'origine américaine) enrichi à 20 % en ^{235}U sur lequel on a observé un fort enrichissement en ^{234}U.

La soudure et le traitement de diffusion sont réalisés simultanément en maintenant ces cylindres bout à bout dans une presse à vis (3); on dispose entre eux des fils de tungstène de quelques microns destinés à repérer l'interface de soudure.

Les traitements de diffusion sont effectués sous un vide de 10^{-6} mm Hg environ, à une température comprise entre 500 et 650°C. Cette température maintenue constante à ± 0°,5 pendant toute la durée des traitements qui varie de 700 à 1000 h.

La température des essais étant relativement basse par rapport au point de fusion de l'uranium, on pouvait supposer l'existence d'une autodiffusion intergranulaire. Pour préciser ce point, nous avons effectué à l'aide de plaques nucléaires des autoradiographies sur des sections parallèles à l'interface de soudure. Ces autoradiographies nous ont permis de mettre en évidence, à l'extrémité de la zone de diffusion exclusivement, l'existence d'une autodiffusion intergranulaire aux températures inférieures à 600°C (*fig.* 1 et 2).

On constate de plus, que, lorsque la diffusion s'effectue dans le volume, la densité de trajectoires ne semble pas varier avec l'orientation cristalline. Ce résultat indique, en bon accord avec le travail de Resnick (4), que l'anisotropie d'autodiffusion en phase α est probablement faible.

Dans le but d'établir les courbes concentration-pénétration, des échantillons ont été sectionnés parallèlement à l'interface de soudure sur un tour de précision (2).

La concentration en ^{234}U est alors déterminée en fonction de la pénétration par la mesure de l'activité superficielle α des sections de l'échantillon. Cette mesure s'effectue au moyen d'une chambre à ionisation [2], [5].

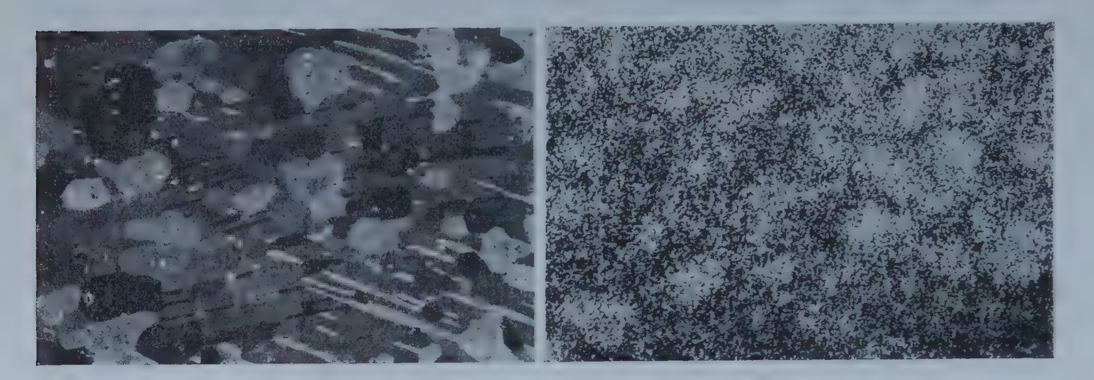


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Micrographie en lumière polarisée d'un échantillon ayant subi un traitement de diffusion à 600° pendant 784 h (G × 120).

Fig. 2. — Autoradiographie caractéristique d'un échantillon ayant subi un traitement de diffusion à 600° pendant 784 h (G × 120).

Les courbes concentration-pénétration ainsi établies sont transformées en des droites, lorsqu'on les porte en coordonnées gausso-arithmétiques; la cinétique de diffusion en volume n'est donc pas sensiblement influencée par la diffusion intergranulaire. La solution de l'équation de Fick correspondant à nos conditions expérimentales est alors

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = \frac{1}{2}\left[1 - \Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]$$

avec

$$\Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-z^2)\,dz;$$

où z est une variable d'intégration;

$C(x, t)$ représente, après une durée de diffusion, t l'enrichissement en isotope radioactif au point d'abcisse x, par rapport à l'uranium naturel [2];

C_0 représente la différence de teneur en isotope radioactif entre l'uranium enrichi et l'uranium naturel [2].

Les coefficients de diffusion calculés à partir de cette solution sont portés dans le tableau ci-dessous; ils sont déterminés avec une précision évaluée à ± 10 %.

Température (°C)....	580	615	625	650
$D(cm^2.s^{-1})$........	1.10^{-13}	$2.4.10^{-13}$	$3.8.10^{-13}$	$6.0.10^{-13}$

Le logarithme du coefficient de diffusion variant linéairement en fonction de la température absolue (*fig.* 3), on détermine l'énergie d'activation Q et

le facteur de fréquence D_0 correspondant à l'autodiffusion de l'uranium en phase α. L'énergie d'activation n'étant connue qu'avec une précision estimée inférieure à ± 2 k cal/at-g, la valeur de D_0 est trop peu précise pour avoir une signification physique certaine :

$$Q = 40 \text{ kcal/at-g}, \qquad D_0 = 2.10^{-3} \text{cm}^2.\text{s}^{-1}.$$

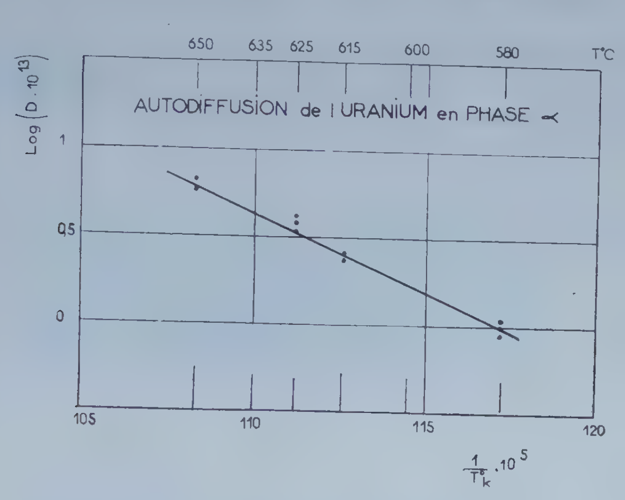


Fig. 3.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(¹) Y. Adda et A. Kirianenko, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 744.

(²) Y. Adda et A. Kirianenko, *J. Mat. Nucl.*, 2, 1959, p. 120.

(³) Y. Adda, A. Kirianenko et C. Mairy, *J. Mat. Nucl.*, 3, 1959, p. 300.

(⁴) R. Resnick, L. S. Castleman et L. Seigle, *Rapport U. S.-A. E. C.*, S. E. P., 255, 1960.

(⁵) Y. Adda et A. Kirianenko, *J. Mat. Nucl.* (sous presse).

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude quantitative de l'enrichissement superficiel en arsenic au cours de l'oxydation dans un alliage de fer faiblement allié en cet élément.* Note (*) de MM. **Franc Vodopivec** et **André Kohn**, transmise par M. Georges Chaudron.

La dissolution électrolytique par couches successives d'échantillons de fer à 0,075 % As chauffés dans une atmosphère oxydante, puis irradiés dans un réacteur nucléaire, a permis une étude quantitative de la répartition de l'arsenic au voisinage de l'interface métal-oxyde. Les courbes obtenues sont différentes suivant que l'oxydation a été réalisée en phase α ou γ.

L'emploi de la méthode autoradiographique avait permis de constater que la plupart des éléments d'alliage et impuretés contenus dans les aciers se concentraient à la surface du métal lorsque celui-ci s'oxydait par chauffage dans une atmosphère oxydante. L'emploi d'une technique radioactive, qui a déjà permis d'étudier quantitativement cet enrichissement dans le cas du soufre ([1]), a été reprise ici pour l'arsenic; en effet, les techniques variées employées par d'autres auteurs pour étudier ce phénomène n'ont pas permis jusqu'à présent de faire des déterminations quantitatives très précises ([2]), ([3]).

Conditions des essais. — Les essais ont été effectués sur des échantillons cylindriques d'un alliage de fer à 0,075 % As; ceux-ci, après avoir été chromés sur leur surface latérale et leur face inférieure, ont été oxydés à 800 ou 1000°C dans une atmosphère hydrogène-vapeur d'eau.

Examen micrographique et autoradiographique. — Les autoradiographies effectuées sur des échantillons découpés suivant un plan perpendiculaire à la face oxydée ont confirmé l'existence d'une couche enrichie en arsenic à l'interface oxyde-métal. L'examen micrographique révèle également l'existence de cette couche qui est séparée du métal de base par un joint nettement visible dans les échantillons oxydés à 1000°C, et par un bord un peu moins bien marqué dans les échantillons oxydés à 800°C. L'épaisseur de cette couche est sensiblement uniforme tout le long de l'interface; on observe cependant des variations faibles, mais nettes, de cette épaisseur entre deux grains consécutifs et une pénétration du métal enrichi en arsenic le long des joints de grains existant pendant le traitement d'oxydation.

Le profil de l'interface métal-oxyde est très régulier sur les échantillons oxydés à 1000°, alors qu'il présente de nombreuses irrégularités sur les échantillons oxydés à 800°, (on distingue des proéminences de l'oxyde dans le métal et des îlots de métal encastrés dans l'oxyde).

Étude de l'enrichissement. — La détermination de la variation de la teneur en arsenic dans la pellicule d'oxyde et la couche externe du métal a été effectuée en dissolvant, par attaque anodique dans un bain Jacquet, des couches successives d'environ 1 μ d'épaisseur sur les échantillons préalablement irradiés dans un réacteur nucléaire (formation d'arsenic

radioactif 76 de période 26 h), et en mesurant l'activité du sulfure d'arsenic recueilli après précipitation dans les solutions d'attaque.

Les résultats obtenus par cette méthode, et confirmés par quelques mesures ponctuelles effectuées à la microsonde de Castaing, montrent une différence sensible de la répartition de l'arsenic dans la couche enrichie entre les échantillons oxydés à 800°C et les échantillons oxydés à 1000°C. Cette différence qui est en rapport avec les différences observées dans l'aspect micrographique des couches enrichies, s'explique par le mécanisme différent de leur formation. Lorsque l'oxydation s'effectue à 800°C en phase α, l'arsenic, malgré son augmentation de concentration, demeure

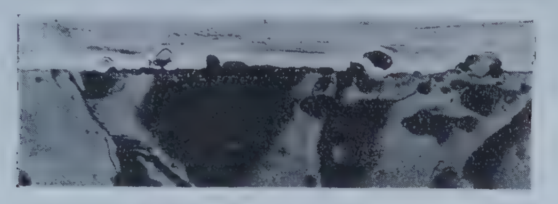


Fig. 1. — Oxydation à 800°C.

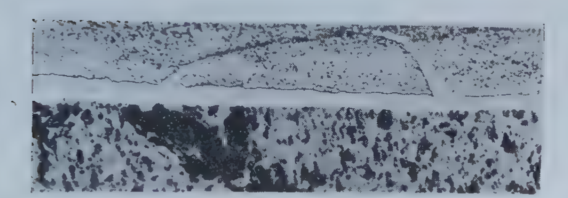


Fig. 2. — Oxydation à 1000°C.

en solution solide dans la ferrite; la répartition dans la zone enrichie est représentée par la courbe *a* de la figure 3. Lorsque l'oxydation a lieu dans le domaine γ, l'enrichissement en arsenic atteint rapidement une valeur telle que l'austénite se transforme en ferrite dans la zone externe de la couche enrichie; la répartition de l'arsenic est représentée, dans ce cas, par la courbe *b* de la figure 3. La courbe théorique en tirets représente plus vraisemblablement la répartition réelle que la courbe en traits pleins déterminée d'après les valeurs moyennes mesurées sur une surface comprenant des nombreux grains où la cinétique de l'enrichissement n'est pas identiquement la même pour tous.

La répartition de l'arsenic présente, dans ce cas, une variation brusque qui se situe à l'endroit du joint visible au microscope, où se trouvait la limite entre la ferrite riche en arsenic et l'austénite à teneur plus faible en cet élément.

Cinétique de l'enrichissement. — Nous avons mesuré au microscope l'épaisseur de la couche enrichie en arsenic : l'épaisseur de la pellicule d'oxyde a été déterminée d'après l'augmentation de poids des échantillons. En utilisant les valeurs ainsi obtenues, on a calculé la teneur

moyenne en arsenic de la couche enrichie en admettant qu'elle contenait tout l'arsenic provenant de l'épaisseur de métal oxydé.

La valeur de cette teneur moyenne augmente lorsqu'on augmente la vitesse d'oxydation (atmosphère plus riche en vapeur d'eau); elle varie peu au cours du temps lorsque l'oxydation est effectuée à 800°, mais augmente lorsque l'oxydation a lieu à 1000°C.

Nous avons, par ailleurs, constaté que, dans les deux cas, la couche enrichie croît en épaisseur suivant une loi parabolique en fonction du temps.

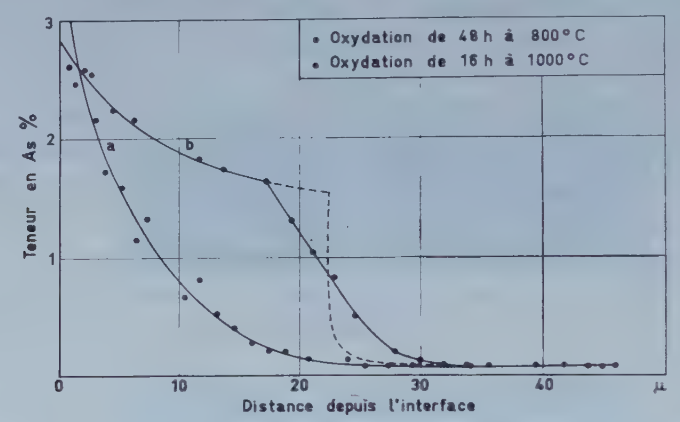


Fig. 3. — Courbes de répartition de l'arsenic au voisinage de l'interface métal-protoxyde après oxydation dans une atmosphère à 30 % d'hydrogène et 70 % de vapeur d'eau.

Conclusions. — L'étude quantitative de la répartition de l'arsenic dans des échantillons d'alliage à 0,075 % As, chauffés à 800 ou 1000°C dans une atmosphère oxydante, a montré que la pellicule d'oxyde était pratiquement dépourvue de toute trace de cet élément. En raison de la faible vitesse de diffusion dans le fer, l'arsenic s'accumule au voisinage de l'interface où sa teneur peut atteindre, après quelques dizaines d'heures, une valeur 30 à 40 fois plus élevée que sa concentration initiale. Les teneurs ainsi obtenues sont cependant insuffisantes pour provoquer la formation d'arséniure de fer ou d'une phase liquide aux températures où ont été effectuées les oxydations.

Les courbes de répartition de l'arsenic dans les échantillons oxydés à 800°C ont la forme régulière de courbes de diffusion en phase homogène. Les courbes relatives aux échantillons oxydés à 1000°C présentent une brisure correspondant à la limite de séparation entre la phase α formée par suite de l'enrichissement, et la phase γ existant à cette température dans le métal de base.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) C. de Beaulieu et M. Cagnet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 539.

(2) P. I. Kouleshov et I. I. Tchaika, *Fisika Metallov i Metallovedenie*, 7, n° 1, 1959.

(3) D. S. Kazarnovskii et T. M. Ravitskaia, *Isvetzia Acad. Nauk S. S. S. R.*, n° 4, 1959, p. 15-27.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observations sur la texture des tôles en rapport avec leur comportement à l'emboutissage.* Note (*) de M[lle] **Monique Angeli**, MM. **Bernard Jaoul** et **Charles Crussard**, présentée par M. Albert Portevin.

On peut expliquer la direction des cornes d'emboutissage dans les tôles d'acier doux par la présence des deux orientations (100) [011] et (110) [001] dans leur texture, en considérant l'anisotropie des limites d'élasticité qu'elles entraînent et les phénomènes de rotation liés à la déformation des cristaux.

Nous avons étudié par diffraction de rayons X les textures d'un certain nombre d'aciers doux qui, par emboutissage dans un essai de coupelle, donnent naissance à des cornes. Ces aciers peuvent être répartis en deux groupes : dans le premier les cornes sont dirigées à 45° de la direction de laminage, dans le second à 0 et 90°.

Le tracé des figures de pôles des plans {110} effectué à l'aide d'un goniomètre à compteur n'a pas fait apparaître de différences importantes ni systématiques entre les textures des aciers de l'un et l'autre groupes. Par contre l'étude de la répartition des axes ⟨100⟩ dans le plan des tôles a permis de mettre en évidence une forte densité d'axes ⟨100⟩ suivant la direction de laminage pour les aciers du second groupe, à 45° de celle-ci pour les aciers du premier groupe. Parmi les orientations de laminage ou de recristallisation des aciers doux couramment admises, seules les orientations (100) [011] et (110) [001] peuvent être à l'origine de ces concentrations d'axes. La mesure des intensités de rayonnement X diffracté a permis d'évaluer pour un même acier le rapport des densités d'axes ⟨100⟩ à 45 et 0° de la direction de laminage, qui mesure l'importance relative des deux orientations (100) [011] et (110) [001]. Nous avons trouvé, par une trentaine d'essais, que ce rapport variait entre 0,8 et 5 pour les aciers présentant les cornes à 45° et entre 0,8 et 0,3 pour ceux qui présentent les cornes à 0 et 90°. Il apparaît donc que les importances relatives des deux orientations (100) [011] et (110) [001] déterminent la direction des cornes, le rapport 0,8 semblant correspondre à une valeur critique.

Par ailleurs nous avons étudié l'anisotropie des propriétés magnétiques de chaque acier placé sur un support à fibre de torsion dans un champ magnétique parallèle au plan de laminage. Le moment des forces magnétiques en fonction de l'angle θ du champ et de la direction de laminage peut se mettre sous la forme simplifiée

$$M = A_1 \sin 2\theta + A_2 \sin 4\theta. \quad (1)$$

Nous avons trouvé que le signe du coefficient A_2 était lié à la direction des cornes : avec la convention de signe que nous avons choisie, A_2 est positif pour les aciers présentant les cornes à 45° et négatif pour les autres; il tend à s'annuler pour les aciers qui ne présentent pas d'anisotropie à

l'emboutissage. Pour un acier dont la texture idéale comporterait seulement les deux composantes (100) [011] et (110) [001] dans le rapport x/y, le calcul montre que le coefficient A_2 de l'expression (1) serait positif ou négatif selon que x/y serait supérieur ou inférieur à 0,75. Cette valeur, proche de celle obtenue par diffraction des rayons X, confirme les résultats précédents. Dans un acier à texture plus complexe, les deux orientations citées sont celles qui introduisent les termes les plus importants dans l'expression (1), ce qui justifie les simplifications faites.

On peut interpréter les résultats précédents à partir de la déformation des monocristaux, en supposant que les cornes se développent dès le début de la déformation dans les zones où prédomine l'allongement par traction : nous verrons plus loin que l'assimilation des tôles à forte texture à des cristaux isolés se vérifie expérimentalement.

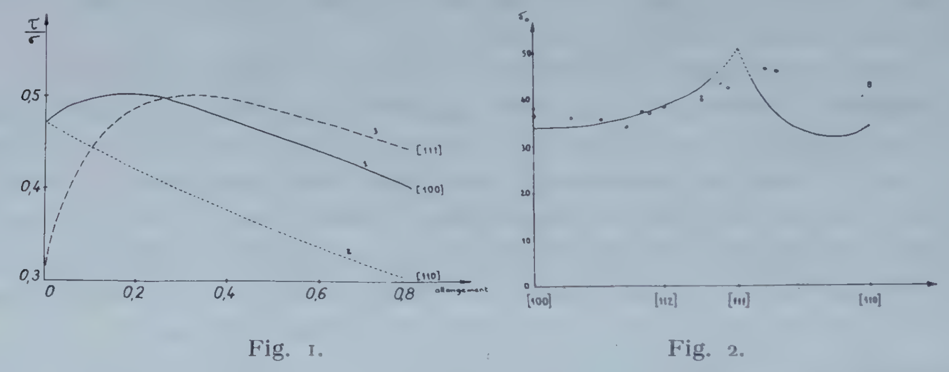


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Variation du rapport τ/σ en fonction de l'allongement pour les orientations indiquées de l'axe de traction.

Fig. 2. — Courbe de variation de limite élastique en traction de cristaux d'orientation variable dans l'hypothèse d'une scission critique constante de 16 kg/mm².

○ Points expérimentaux obtenus avec une tôle de fer silicium de texture (110) [001].

Dans les cristaux de fer le glissement a lieu suivant une direction ⟨111⟩ et dans le plan de scission maximale [1] ; le rapport τ/σ de la composante de scission effective à la contrainte de traction corrigée de la réduction de section s'écrit alors

$$\frac{\tau}{\sigma} = \frac{1}{2} \sin 2\lambda, \tag{2}$$

λ étant l'angle entre l'axe de traction et la direction de glissement. Au cours de la déformation il y a rotation du réseau entraînant une diminution de λ et τ/σ varie comme le montrent les courbes 1, 2, 3 de la figure 1 relatives chacune à une orientation particulière de l'axe de traction.

Ces courbes montrent que les directions de moindre résistance sont, au début, celles qui correspondent aux axes ⟨100⟩ et ⟨110⟩. Mais, par la suite de la déformation, le rôle des axes ⟨100⟩ devient prédominant

puisque la scission active continue de croître pour eux, alors que celle des cristaux orientés selon ⟨110⟩ décroît. La formation de cornes correspondant à un allongement local, on peut expliquer ainsi que dans la texture (110) [001] les cornes apparaissent à 0° (direction [001]) et 90° (direction [110]) mais que les premières l'emportent (corne à 0° plus forte). Pour la même raison dans la texture (100) [011] les directions [010] et [001] finissent par l'emporter, d'où les cornes à 45°.

Nous avons, dans cette interprétation, assimilé le comportement mécanique des tôles à forte texture à celui d'éprouvettes monocristallines, en faisant intervenir notamment les mêmes phénomènes de rotation du réseau. Cette hypothèse trouve sa justification dans les mesures des propriétés mécaniques faites sur des éprouvettes prélevées suivant diverses directions dans une tôle de fer-silicium à texture du type (110) [001]. La courbe de la figure 2 donne la variation de la limite élastique de cristaux en fonction de l'orientation d'après la relation (2), en supposant une scission critique égale à 16 kg/mm² (²); les points correspondent aux résultats expérimentaux obtenus avec la tôle. On peut noter une assez bonne concordance, sauf cependant pour la direction transversale; mais il faut remarquer que d'après les déterminations aux rayons X, celle-ci est, dans ce type de texture, moins bien définie que la direction longitudinale.

Il est donc possible d'établir une liaison simple entre la texture d'une tôle d'acier et la position des cornes formées à l'emboutissage par la simple considération de l'orientation des directions de glissement et de leur rotation au cours de la déformation.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(¹) B. Jaoul et D. Gonzalez, *J. Mech. Phys. Solids*, 9, 1961, p. 16-38.

(²) La scission critique mesurée sur des monocristaux de diverses orientations, préparées à partir du même métal, est de l'ordre de 13 kg/mm².

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de polyphosphates d'ammonium quaternaire par échange direct d'un sel de Kurroll. Solutions organiques obtenues.* Note (*) de M. **Roger Viovy**, transmise par M. Georges Champetier.

Les sels de Kurroll de potassium peuvent être transformés directement en sels d'ammonium quaternaires solubles dans des solvants organiques. Cette transformation ne semble pas dénaturer la chaîne.

Les études morphologiques portant sur les solutions aqueuses de polyphosphates sont souvent gênées par l'hydrolyse et l'effet de polyélectrolyte. Nous avons essayé de préparer des solutions organiques en partant de sels de Kurroll de potassium. On sait que ces sels, insolubles dans l'eau peuvent être solubilisés par échange d'ions.

R. K. Iler [1] a montré que les sels d'ammonium quaternaires de ces polyphosphates peuvent être solubles dans divers solvants organiques. Pour préparer ces produits, insolubles dans l'eau, Iler les précipite en ajoutant à des solutions de polyphosphates de sodium obtenues à l'aide d'échangeurs d'ions, une solution d'ammonium quaternaire. Il est à craindre cependant qu'une partie du polyphosphate reste en solution et soit ainsi plus ou moins hydrolysée.

Nous avons essayé de préparer les sels d'ammonium quaternaire directement à partir du sel de Kurroll, en utilisant ses propriétés bien connues d'échangeur d'ions.

Principe de la méthode. — Nous mettons en suspension dans une solution aqueuse assez concentrée d'un sel d'ammonium quaternaire (généralement un bromure ou un chlorure), un échantillon de sel de Kurroll finement broyé. Il se produit alors un gonflement du polymère qui traduit l'échange du potassium par l'ammonium quaternaire. Le potassium passe alors dans la solution. Le polymère ainsi obtenu est soluble dans certains solvants organiques et insoluble dans l'eau.

L'échange n'étant jamais total il est indispensable de connaître la proportion de potassium échangée, son remplacement par un cation plus lourd pouvant modifier de façon considérable la masse moléculaire d'une chaîne de longueur donnée.

Caractères de l'échange. — Dès la mise en contact avec l'ammonium quaternaire, le polymère gonfle et devient translucide. Pour obtenir un bon échange, il faut que le polymère soit finement pulvérisé. On a pu vérifier qu'au bout de 24 h l'échange est terminé. La quantité de potassium restant sur le polymère dépend peu de la concentration en ammonium quaternaire, mais dépend beaucoup de sa nature.

Le polymère obtenu est toujours assez mou et translucide. Dans certains cas il est très collant.

Exemple de préparation. — On ajoute à une solution aqueuse à 10 % de bromure d'hexadécyltriméthylammonium Eastmann Kodak contenant 30,09 g de bromure (masse moléculaire : 364) 7,68 g de sel de Kurroll ($6,50.10^{-2}$ moles). L'ensemble est agité 24 h. Le polymère est alors filtré et lavé, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus de traces d'ammonium ou de potassium (contrôle au tétraphényl borure de sodium). Les eaux de lavage sont rassemblées et évaporées à sec. Le résidu contient le sel d'ammonium quaternaire n'ayant pas réagi et le bromure de potassium résultant de l'échange. On obtient ainsi 14,21 g de résidu. Le sel d'ammonium quaternaire étant soluble dans le butanol, alors que le bromure de potassium est insoluble, on peut dissoudre le premier et connaître ainsi la masse de bromure de potassium échangé. Celle-ci est égale à 5,60 g.

Le polymère séché est ensuite hydrolysé et décomposé par l'acide nitrique fumant. On peut alors doser par photométrie à 650 mμ la quantité de phosphore présente dans la solution résultant de l'hydrolyse, et par photométrie de flamme la quantité de potassium existant dans la même solution (ce qui permet déjà de contrôler le taux d'échange obtenu à partir de la quantité de bromure de potassium).

On obtient les résultats suivants :

nombre de moles de sel de Kurroll : $6,50.10^{-2}$ moles;

nombre de moles de KBr récupéré par séchage : $4,70.10^{-2}$ moles;

nombre de moles de K récupéré dans le polymère (photométrie de flamme) : $1,68.10^{-2}$ moles;

% de potassium restant : 26 %;

masse moléculaire moyenne du monomère : $118 \times 0,26 + 363 \times 0,74 = 300$;

masse théorique de polymère : $6,50 \times 300 \times 10^{-2} = 19,5$ g;

masse récupérée après séchage : 19,63 g;

nombre de moles de phosphore récupéré (mesuré par photométrie à 650 mμ) : $6,36.10^{-2}$ moles.

On voit d'après le tableau précédent que les diverses mesures concordent bien puisqu'on retrouve $6,36.10^{-2}$ moles de phosphore et $6,38.10^{-2}$ moles de potassium (4,70 dans le bromure de potassium et 1,68 dans le polymère) sur les $6,50.10^{-2}$ moles de phosphore de départ. La masse du polymère récupéré correspond bien à la masse théorique obtenue en multipliant la masse moyenne du monomère (300) par le nombre de moles de phosphore de départ. Ceci montre la validité du calcul de la masse moléculaire moyenne du monomère à partir du bromure de potassium récupéré dans la solution après échange. Il faut remarquer que le taux d'échange peut varier suivant les préparations même si on fait cet échange dans les mêmes conditions. Un des principaux facteurs influençant cet échange est certainement la finesse des grains du sel de Kurroll de départ.

Nous avons ainsi préparé des :

polyphosphates de lauryldiméthylbenzylammonium solubles dans le tétrahydrofuranne et le benzène;

polyphosphates de lauryltriméthylammonium : solubles dans le butanol;

polyphosphates de cétyltriméthylammonium : solubles dans le butanol;

polyphosphates de cétyldiméthylbenzylammonium solubles dans le butanol, le tétrahydrofuranne et le benzène.

Structure de la chaîne après solubilisation. — Bues et Gehrke [2] ont montré que les spectres infrarouges des sels de Kurroll de potassium présentent des bandes dédoublées correspondant à un élément de symétrie contenant deux tétraèdres PO_4 alors que les sels de sodium présentent des bandes simples, l'élément de symétrie n'ayant qu'un seul tétraèdre PO_4. Après précipitation de leurs solutions les sels d'ammonium quaternaire préparés plus haut, donnent le même spectre infrarouge que le sel de Kurroll de départ indiquant qu'il n'y a pas de dénaturation de la chaîne.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

[1] R. K. Iler, *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 1083.

[2] W. Bues et H. W. Gehrke, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 288, 1956, p. 291.

(École Normale Supérieure de Saint-Cloud, avenue du Palais, Saint-Cloud, Seine-et-Oise.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Condensation et polycondensation de quelques polyhalogénures d'acides sur des polymères ω-dicarbanioniques.* Note (*) de MM. **Gilles Finaz** et **Paul Rempp**, transmise par M. Georges Champetier.

La réaction des extrémités carbanioniques des polymères « vivants » sur le phosgène peut conduire, selon les proportions de polymère et de réactif utilisées, soit à des polymères-ω-chlorures d'acide, soit à une polycondensation secondaire.

La polymérisation anionique en phase homogène du styrolène permet d'obtenir, dans les conditions décrites par Szwarc ([1]) des polymères ω-dicarbanioniques. Ces polymères « vivants » sont formés d'une chaîne hydrocarbonée inerte et d'extrémités carbanioniques très réactives, mais stables en solution dans le tétrahydrofuranne (THF) et en atmosphère inerte.

En effectuant la désactivation des extrémités carbanioniques par des composés électrophiles convenablement choisis, il est possible de préparer des polymères portant en bout de chaîne diverses fonctions organiques ([2]). Dans le présent travail nous décrirons les réactions de désactivation de polystyrènes « vivants » par le phosgène, le chlorure de thionyle et le tribromure de phosphore. Ces réactions peuvent conduire, soit à la formation de polymères ω-chlorures d'acide, soit à une polycondensation entraînant une augmentation substantielle de la masse moléculaire.

1. *Préparation de polymères ω-chlorures d'acide.* — Nous avions déjà signalé ([2]) que les chlorures d'acide et les esters peuvent réagir sur les carbanions terminaux des polymères vivants. En opérant avec un excès de phosgène on peut s'attendre à observer la réaction

$$\sim\!\sim CH_2-\underset{\displaystyle Ar}{\underset{|}{CH^{(-)}}} + \overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}}}=O \rightarrow \sim\!\sim CH_2-\underset{\displaystyle Ar}{\underset{|}{CH}}-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow Cl\end{matrix} + Cl^-$$

Le polymère que nous avons utilisé ici est le dérivé disodique du « tétramère » de l'α-méthylstyrène ([3]), en solution dans le THF. L'opération consiste à faire couler la solution de « tétramère » dans une solution à 20 % de phosgène dans le toluène. Un excès de 500 % de phosgène par rapport aux quantités stœchiométriques a été utilisé pour éviter que le chlorure d'acide formé ne réagisse sur une nouvelle extrémité carbanionique. Les solvants et l'excès de phosgène sont éliminés par distillation sous vide. Le polymère séché a été étudié par spectrographie infrarouge et la présence de fonctions chlorure d'acide a été mise en évidence.

Une bande d'absorption intense à 731 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration valentielle carbone-chlore; cette bande disparaît après hydrolyse de la fonction chlorure d'acide.

On observe en outre deux bandes d'absorption caractéristiques : l'une à 1 785 cm^{-1} correspond à la vibration carbonyle du groupe chlorure d'acide. Elle est nettement distincte de l'absorption à 1 828 cm^{-1} que présente le spectre du phosgène. Après hydrolyse, l'absorption à 1 785 cm^{-1} fait place à une bande d'absorption à 1 702 cm^{-1} du groupe carboxylique. L'autre bande d'absorption, à 1 690 cm^{-1}, est caractéristique de la fonction cétone. L'existence de cette bande montre que la réaction de couplage n'a pu être évitée entièrement.

Afin de déterminer le taux de la réaction secondaire de couplage par rapport à la réaction attendue, nous avons comparé les masses moléculaires d'un même polystyrène dont une partie avait été désactivée par le phosgène et une autre par le méthanol.

Les valeurs obtenues par diffusion de la lumière sont de 27 500 et 20 000 respectivement. Il résulte de ces nombres que 17 % des carbanions présents dans le milieu ont donné des réactions de couplage.

2. *Polycondensation de polymères ω-dicarbanioniques avec* $COCl_2$, $SOCl_2$ *et* PBr_3. — Nous nous sommes efforcés ici de tirer parti des réactions de couplage des polymères ω-dicarbanioniques par le phosgène (ou $SOCl_2$ ou PBr_3) dans le but de faire ressortir le caractère quasi quantitatif des réactions de désactivation des carbanions, et, d'autre part, pour introduire dans le squelette hydrocarboné d'une macromolécule des fonctions cétone (ou sulfoxide ou bromophosphine).

La méthode de préparation du polystyrène dicarbanionique est celle décrite par Szwarc. Nous avons ainsi préparé divers échantillons dont les masses moléculaires s'échelonnaient entre 5 000 et 40 000. Le « tétramère » a été utilisé comme initiateur de polymérisation, mais dans certains cas c'est cet oligomère lui-même que nous avons fait réagir sur les chlorures d'acide.

La polycondensation est effectuée à — 78°C après la fin de la polymérisation du styrolène, par addition lente d'une solution de l'halogénure d'acide dans un mélange de toluène et de THF, jusqu'à ce que la solution rouge des carbanions styryle se soit décolorée. Le polycondensat est précipité par le méthanol.

Les masses moléculaires moyennes en poids $\overline{M}_{w1}$ des polystyrènes « vivants » et $\overline{M}_{w2}$ des polycondensats ont été mesurées par diffusion de la lumière; nous en avons déduit la valeur moyenne pondérale du degré de polycondensation $P_w = M_{w2}/\overline{M}_{w1}$. On sait que la polydispersité des polymères obtenus par la méthode de Szwarc est faible ([4]) tandis que pour les polycondensats le rapport M_w/M_n est de l'ordre de 2 ([5]). Nous admettrons donc que le degré de polycondensation moyen en nombre $\overline{P}_n$ est égal à $1/2\ \overline{P}_w$.

Nous avons ainsi pu calculer la proportion numérale R_n (en %) d'extrémités carbanioniques ayant participé à la polycondensation soit : $\overline{R}_n = 100\,(\overline{P}_n - 1)/\overline{P}_n$.

Ces divers résultats ont été portés dans le tableau suivant :

N°	Polymère.	Réactif.	$\overline{M}_{w1}$.	$\overline{M}_{w2}$.	$\overline{P}_w$.	$\overline{R}_n$.
I...........	« Tétramère »	$COCl_2$	500	23 100	44,6	95,5 %
II..........	Polystyrolène	$COCl_2$	23 000	800 000	34,6	94
III..........	Polystyrolène	$COCl_2$	36 600	293 000	8	75
IV..........	Polystyrolène	$COCl_2$	9 600	110 000	11,5	84
V...........	« Tétramère »	$SOCl_2$	500	32 000	64	97
VI..........	« Tétramère »	PBr_3	500	11 000	22	91
VII.........	Polystyrolène	PBr_3	15 700	160 000	10,2	80,4

Ce tableau nous suggère les conclusions suivantes :

1° Les rendements calculés sont d'autant plus élevés que la concentration en carbanions est plus grande. Seules les impuretés inévitables dans le milieu réactionnel limitent les taux de polycondensation, et l'on peut considérer que les réactions des extrémités carbanioniques des polymères « vivants » sur les chlorures d'acide ont un caractère quantitatif.

2° Dans le cas de PBr_3 le réactif est trifonctionnel. Pourtant les polymères obtenus sont restés solubles à 100 %, ce qui implique que deux fonctions seulement étaient en mesure de réagir. Cela est dû à l'encombrement stérique des groupes benzyle fixés à l'atome de phosphore, ainsi que nous avons pu le vérifier sur des modèles moléculaires. Signalons que la précipitation du polymère dans le méthanol entraîne l'hydrolyse de la liaison phosphore-brome.

3° Cette méthode permet de préparer des chaînes macromoléculaires linéaires portant à intervalles plus ou moins réguliers des groupes intercalaires C = O, S = O, P — OH; la longueur moyenne des segments de chaîne séparant deux groupes résulte des seules conditions de préparation du polymère « vivant » initial.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) M. Szwarc, *Nature*, 178, 1956, p. 1168.
(2) P. Rempp et M. H. Loucheux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 1497.
(3) M. Szwarc, *Makromol. Chem.*, 35, 1960, p. 132.
(4) *Voir*, par exemple, F. Wenger, *J. Ann. Chim. Soc.*, 82, 1960, p. 281;
(5) *Voir*, par exemple, P. J. Flory, *Principles of polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953, p. 325.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Acidification du sel sodique du 2-nitropropane.* Note (*) de MM. **Pierre Souchay** et **Joseph Armand**, transmise par M. Georges Champetier.

L'acidification des ions des nitroparaffines secondaires donne lieu, à côté de l'isomérisation en forme nitrée vraie, à une réaction d'oxydoréduction nettement prépondérante dans certaines conditions, et conduisant à la formation de cétone, cétoxime, NO_2H. Les réactions secondaires qui s'y rattachent permettent d'expliquer la formation des pseudonitrols et le mécanisme de la réaction de Nef.

Il est connu que l'acidification des sels de nitroparaffine donne naissance à la forme nitrée vraie :

$$\rangle C{=}N\langle^{O^-}_{\searrow O} \xrightarrow[\text{rapide}]{H^+} \rangle C{=}N\langle^{OH}_{\searrow O} \xrightarrow{\text{lent}} \rangle CH{-}N\langle^{O}_{\searrow O} \quad (1), (2)$$

(I) (II) (III)

Cependant, en milieu suffisamment acide, les réactions sont plus complexes puisqu'on peut aboutir au pseudonitrol $\rangle C\langle^{NO}_{NO_2}$ [3] et à la cétone (réaction de Nef).

Nous avons étudié en absence d'oxygène [4], à divers pH, température ordinaire, et concentration voisine de 0,005 M, le comportement de l'ion du 2-nitropropane, ce qui nécessitait une mise au point des techniques d'analyse. Les formes (I) et (II), non polarographiables, sont dosées par spectrophotométrie à 227 mμ. Le dosage simultané de la forme (III), nitrite, propylpseudonitrol (PPN) et acétone, par polarographie, est décrit par ailleurs [5], cette dernière se dosant bien en solution de semicarbazide.

Une complication apparaît ici parce que l'acétone est accompagnée d'acétoxime, qui se comporte de la même façon; le problème a été résolu en opérant comme d'ordinaire, dans la semicarbazide, ce qui donne la somme acétone + acétoxime; un deuxième dosage effectué après un barbotage préalable d'azote vers pH 6, qui élimine l'acétone, donne l'acétoxime seule.

Voici quelques bilans-types en pour-cent :

pH.	Nitropropane.	Acétone.	Acétoxime.	PPN.	Nitrite.
5...	85	7-8	7-8	0	7-8
4,25...	44	20	18	15	4
3...	6	31	30	31	1

On peut mettre en évidence deux réactions principales et trois secondaires.

Première réaction principale. — C'est la transformation bien connue en forme nitro : elle n'est pas du premier ordre comme dans le cas du nitroéthane, mais se révèle plus compliquée. De plus, sa vitesse en fonction du pH ne tend pas vers une limite lorsque le pH diminue, mais passe par un maximum vers pH 4,4. Il est vrai qu'alors que pour le nitroéthane l'iso-

mérisation est quantitative jusqu'à pH 4, il n'y a que 35% de nitropropane de régénéré à ce pH, et la réaction suivante interfère certainement.

Deuxième réaction principale. — C'est une réaction de scission par oxydo-réduction :

$$\text{(A)}\qquad 2\,(CH_3)_2C{=}N{\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle \searrow O}{}}} \rightarrow (CH_3)_2C{=}O + (CH_3)_2C{=}NOH + NO_2H.$$

Au-dessous de pH 3,8, NO_2H réagit complètement avec (II) pour donner le PPN (première réaction secondaire). La meilleure preuve de la deuxième réaction principale (A) résulte dans le fait que, quelles que soient les circonstances, les pour-cent de (nitrite + pseudonitrol), acétone et acétoxime sont pratiquement égaux. Nous avons mesuré la vitesse de disparition de (II) entre pH 3,6 et 2,2 : elle est de la forme $k[H^+][(CH_3)_2C{=}NOOH]$ avec $k = 35{,}4\ mn^{-1}.mole^{-1}$.

On peut envisager le mécanisme suivant :

(B) Scission (lente) :

$$(CH_3)_2C{=}\overset{+}{N}{\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle O^-}{}}} + H^+ \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2\underset{\underset{\displaystyle H\diagup\ \searrow H^-}{\underset{\displaystyle O}{|}}}{C}{-}\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\overset{+}{N}}{\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle O^-}{}}}$$

$$\rightarrow (CH_3)_2C{=}O + H^+ + NOH + H_2O \quad ([6]).$$

(C) Oxydoréduction (rapide) :

$$(CH_3)_2C{=}N{\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle \searrow O}{}}} + NOH \rightarrow (CH_3)_2C{=}NOH + NO_2H.$$

Première réaction secondaire. — NO_2H formé réagit sur (II) non transformé au temps t [par contre, il n'agit pas sur (III) comme nous l'avons vérifié]. A pH compris entre 1,8 et 3,8 cette réaction est rapide par rapport aux autres, de sorte que NO_2H se retrouve entièrement sous forme de PPN (tableau); au-dessus de 3,8 elle devient de moins en moins rapide et finit par devenir lente par rapport aux autres vers pH 5.

Deuxième réaction secondaire. — Décomposition du PPN : elle est lente par rapport aux précédentes entre pH 0 et 5,5; nous l'étudions actuellement.

Remarquer qu'en vertu des coefficients de réaction le rendement en PPN ne peut dépasser 33 %, ce qui est atteint entre pH 3 et 1,8. Au-dessous de 1,8, cette proportion diminue avec le pH (22 % à pH 1,5), ce qui n'est pas dû à une décomposition du PPN mais au fait que sa formation est contrariée, probablement par destruction du radical NOH :

$$\text{(D)}\qquad 2\,NOH \rightarrow N_2O + H_2O,$$

réaction concurrente de C, si bien que NOH forme de moins en moins de NO_2H.

En milieu fortement acide le PPN ne se forme pratiquement pas, les réactions (B) et (D) interviennent presque exclusivement.

Troisième réaction secondaire. — Il convenait de vérifier si NO_2H réagissait sur l'acétoxime, ce qui compliquerait l'interprétation cherchée. Nous avons constaté que cette réaction donne quantitativement l'acétone selon

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}NOH + NO_2H \rightarrow N_2O + H_2O + (CH_3)_2{-}C{=}O$$

du moins lorsque l'acétoxime est en excès. La vitesse est de la forme $k[NOOH][(CH_3)_2 : C{=}NOH]$ avec $k = 8{,}3\ mn^{-1}.mole^{-1}$.

Elle est heureusement suffisamment lente pour ne pas perturber les autres réactions, car la proportion de NO_2H réagissant suivant ce processus, dans le cas présent est négligeable.

Remarque. — Notre étude permet d'expliquer pourquoi de nombreux auteurs utilisant la réaction de Nef avec des nitroparaffines secondaires trouvent comme sous-produits des pseudonitrols et des cétoximes ([7]).

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) R. Junell, *Svensk Kem Tid*, 46, 1934, p. 125-136.
([2]) S. H. Maron et V. K. La Mer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 692-696.
([3]) U. S. Patents nos 2.370.185 (1945); 2.401.267 (1946); 2.401.269 (1946).
([4]) G. A. Russell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1595.
([5]) J. Armand et P. Souchay (sous presse).
([6]) E. Van Tamelen et R. J. Thiede, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2615.
([7]) W. E. Noland, *Chem. Rev.*, 55, 1955, p. 137-155.

(*Laboratoire de Chimie P. C. B., IV,*
Faculté des Sciences, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Méthode de dosage rapide et continu d'oxygène gazeux dans un gaz non combustible* (10^{-7} atm $< P_{O_2} <$ 0,4 atm). Note (*) de MM. **Alain Duquesnoy** et **Fernand Marion**, transmise par M. Georges Chaudron.

Le dosage continu de l'oxygène gazeux dans un gaz non combustible est effectué par mesure de la résistance électrique d'un fil d'oxyde cuivreux porté à 1050°C. A cette température la résistance de l'oxyde cuivreux, stable entre les pressions d'oxygène de 0,35 et $5,1.10^{-6}$ atm varie suivant la loi $R_{Cu_2O} = R_0 P_{O_2}^{-0,16}$. La constante R_0 est déterminée à partir d'une mesure faite dans l'air.

Nous avons montré dans une précédente publication (¹) que la loi de variation de la conductivité électrique de l'oxyde cuivreux en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre $\sigma_{Cu_2O} = \sigma_0 P_{O_2}^n$ était vérifiée entre 900 et 1 100°C dans tout le domaine de stabilité de l'oxyde (σ_0 et n fonctions de la température) avec $n_{900^\circ C} = 0,15$ et $n_{1000^\circ C} = n_{1050^\circ C} = n_{1100^\circ C} = 0,16$.

A 1 050°C, l'oxyde cuivreux, stable entre les deux pressions d'oxygène limites : $P_{O_2} = 0,35$ atm (côté $CuO_{liquide}$) et $P_{O_2} = 5,1.10^{-6}$ atm (côté Cu), possède une résistance électrique qui varie suivant la loi

(1) $$R_{Cu_2O} = R_0 P_{O_2}^{-0,16} \quad (fig. 1).$$

La mesure de la résistance R_{Cu_2O} d'un fil de Cu_2O permet de connaître la pression partielle de l'oxygène gazeux contenu dans un gaz non combustible en équilibre avec l'oxyde par application de la relation (1), une fois la constante R_0 déterminée par mesure dans l'air. La mise en équilibre du fil d'oxyde cuivreux avec l'atmosphère gazeuse s'effectue à 1 050°C en un temps assez court (1 à 5 mn suivant la section du fil) et les variations de résistance électrique suivent très fidèlement les variations des pressions d'oxygène. Les résultats de ce dosage d'oxygène gazeux, peuvent être facilement enregistrés en fonction du temps.

Pratique du dosage ($5,1.10^{-6}$ atm $< P_{O_2} <$ 0,35 atm). — Placer dans un four à régulation porté à 1050°C un fil de cuivre pur (Φ de 0,2 à 0,4 mm) de 20 à 40 mm de longueur attaché à ses deux extrémités par des fils de platine isolés dans des gaines de silice. Les contacts Pt-Cu sont réalisés par simple torsion des fils.

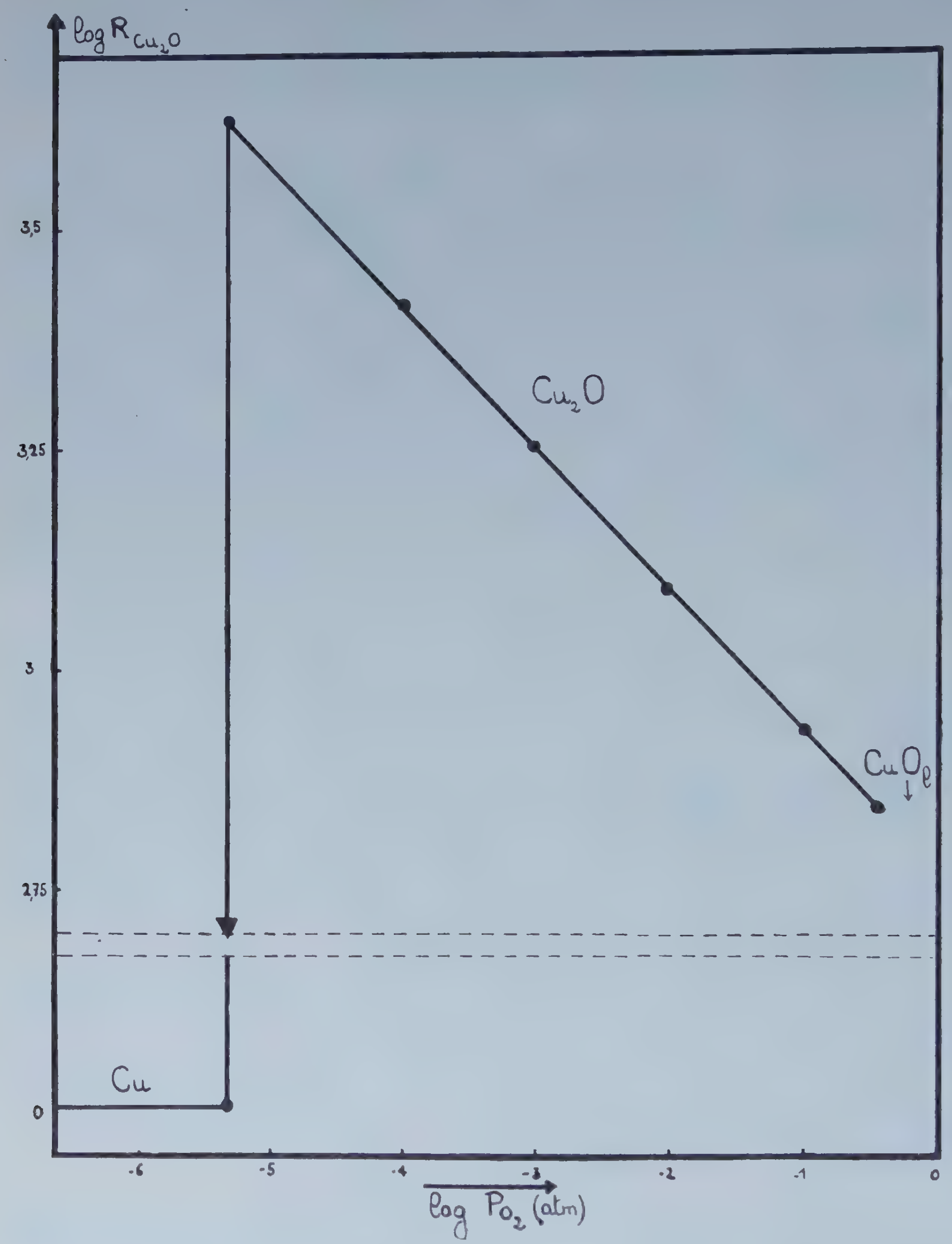
Oxyder le fil de cuivre en fil de Cu_2O par passage lent et régulier d'air atmosphérique. Noter la résistance du fil de Cu_2O dans l'air ($P_{O_2} = 0,21$ atm) et en déduire la valeur de la résistance R_0 par application de la relation

$$\log R_{Cu_2O} = \log R_0 - 0,16 \log P_{O_2}.$$

Faire passer ensuite dans le four laboratoire le gaz non combustible contenant l'oxygène à doser. Mesurer la résistance R_{Cu_2O} d'équilibre et en déduire la pression d'oxygène correspondante.

La limite du dosage vers les faibles pressions d'oxygène peut s'abaisser jusqu'à 10^{-7} atm en opérant à 900°C. A cette température la loi de variation de la résistance devient $R_{Cu_2O} = R_0 P_{O_2}^{-0,15}$ et les limites du domaine de Cu_2O sont : $P_{O_2} = 2.10^{-2}$ atm (côté CuO) et $P_{O_2} = 10^{-7}$ atm (côté Cu).

La constante R_0 est déterminée par mesure dans une atmosphère ayant une pression d'oxygène partielle connue, comprise entre ces deux limites.



Variations de la résistance électrique d'un fil de Cu_2O dans son domaine de stabilité à 1050°C (droite isotherme $\log R_{Cu_2O} = \log R_0 - 0,16 \log P_{O_2}$). Dimensions du fil de cuivre de départ : $\Phi = 0,2$ mm; $L = 40$ mm.

(*) Séance du 26 juin 1961.

([1]) A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3591.

(*Laboratoire de Métallurgie, Faculté des Sciences, Lille.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux nouveaux composés du système zirconium-oxygène-potassium.* Note (*) de MM. **Paul Hagenmuller** et **Michel Tournoux**, présentée par M. Paul Pascal.

Au-delà de 950°C, le nitrite de potassium en excès réagit avec la zircone pour former le métazirconate K_2ZrO_3. Par action d'un courant d'anhydride carbonique, celui-ci se décompose en donnant une phase $K_2Zr_8O_{17}$, stable entre 300 et 430°C.

En 1896, Venable et Clarke [1] signalaient la formation de composés $K_2Zr_3O_7$, $K_2Zr_4O_9$ et $K_2Zr_5O_{11}$ par action de la potasse sur la zircone. Plus récemment, en 1959, Lehmann et Erzberger [2], en faisant réagir sur la zircone soit le carbonate de potassium à 1100°C, soit la potasse à une température non précisée, ont obtenu un dizirconate $K_2Zr_2O_5$ qu'ils considèrent comme le composé le plus riche en K_2O susceptible de se former. Ces auteurs affirment avoir préparé en outre deux variétés allotropiques de celui-ci, l'une par voie sèche par action de KOH en excès sur ZrO_2, l'autre par hydrolyse partielle de cette dernière et pyrolyse à 650°C.

Les méthodes précédentes ne permettaient pas d'obtenir de phase plus riche en K_2O en raison de la volatilité de cet oxyde à haute température et de sa forte tendance à se combiner à CO_2 ou à la vapeur d'eau. Nous avons eu recours à l'action du nitrite de potassium sur la zircone. Le nitrite se décompose en effet à température beaucoup plus basse que le carbonate ou l'hydroxyde; il donne naissance d'autre part à des vapeurs nitreuses qui ne sont pas susceptibles, comme CO_2 ou H_2O, de se substituer à la zircone dans un composé fortement basique. On peut également utiliser au départ le nitrate qui se transforme en nitrite vers 650°C.

Nous effectuons la réaction au-delà de 950°C en nacelle d'alumine, sous courant d'azote sec soigneusement décarbonaté. Le mélange initial comporte un excès de nitrite d'au moins 50 % par rapport aux quantités stœchiométriques.

Au moment où la totalité du nitrite présent a disparu, soit par action sur la zircone, soit par volatilisation, le rapport moléculaire K_2O/ZrO_2, déterminé analytiquement, est égal à 1 pour un ensemble d'expériences effectuées entre 950 et 1100°C. Les spectres Debye-Scherrer obtenus à l'aide du rayonnement K_α du cuivre mettent en évidence une phase unique de composition K_2ZrO_3 inédite :

d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.
6,58	tf	2,24	f	1,68	tf	1,30	m
5,92	f	2,18	tf	1,65	m	1,28	tf
5,72	F	2,13	TF	1,64	f	1,27	f
5,27	tf	2,08	tf	1,59	m	1,25	f
5,14	m	2,07	f	1,50	TF	1,23	m

d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.
4,09	f	2,02	f	1,48	f	1,22	m
3,47	f	1,97	tf	1,46	f		
3,08	m	1,93	m	1,45	f		
2,99	F	1,88	tf	1,44	f		
2,91	m	1,83	F	1,42	f		
2,74	TF	1,79	tf	1,41	m		
2,59	f	1,77	tf	1,40	tf		
2,55	f	1,74	f	1,37	m		
2,48	tf	1,73	m	1,35	f		
2,27	f	1,70	m	1,33	f		

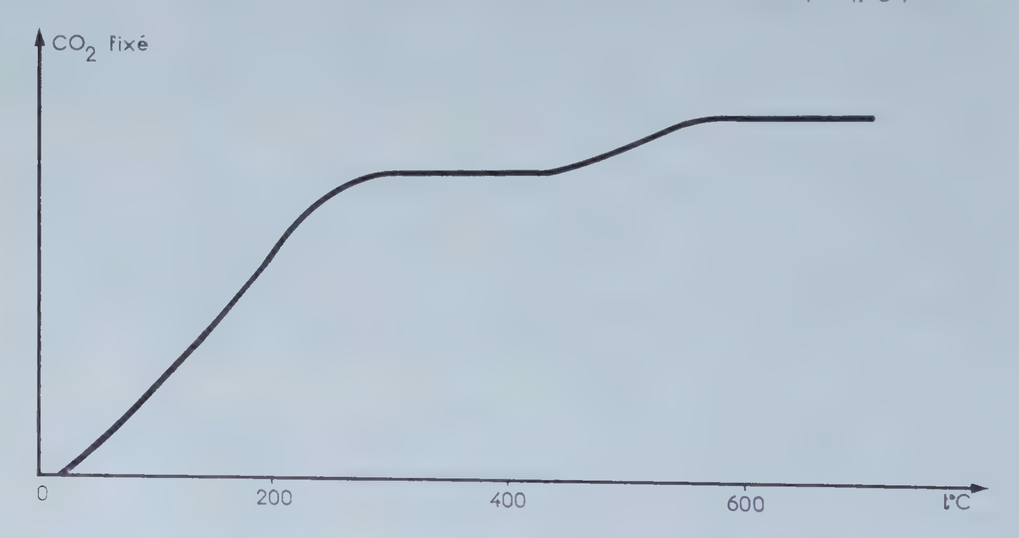
Le processus réactionnel est le suivant :

$$ZrO_2 + 2KNO_2 = K_2ZrO_3 + N_2O_3,$$
$$N_2O_3 \rightleftharpoons NO + NO_2.$$

Le temps de réaction croît sensiblement avec les quantités de produit mises en œuvre. Pour 5 g de zircone, avec un excès de nitrite de 50 %, il est de 2 h à 950°C et de 30 mn environ à 1000°C.

Le métazirconate est une poudre blanche très hygroscopique, à l'hydrolyse rapide et totale. Il semble appartenir à un système cristallin à trois paramètres. Peu stable à la chaleur, il perd K_2O dès 600°C en donnant un zirconate moins riche en K_2O, dont l'étude est en cours. Cette instabilité thermique, notable aux températures de préparation, nous obligeait, pour l'obtenir pur, à lui faire subir une trempe sitôt disparues les dernières traces de nitrite.

Nous avons étudié l'action de l'anhydride carbonique sur K_2ZrO_3 par une méthode thermogravimétrique. Nous avons opéré avec un faible débit gazeux à des vitesses de chauffe comprises entre 10 et 50°/h (*fig.*).



Un palier apparaît sur la courbe masse-température entre 300 et 430°C ; compte tenu des différentes corrections, il correspond à la formation d'une

phase de formule K_2O, $8\,ZrO_2$ ou $K_2Zr_8O_{17}$:

$$8\,K_2ZrO_3 + 7\,CO_2 = K_2Zr_8O_{17} + 7\,K_2CO_3.$$

Le composé $K_2Zr_8O_{17}$ est caractérisé par un spectre de diffraction X original; à notre connaissance, aucun oxyde double de ce type n'a été signalé jusqu'ici :

d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.
6,90........	f	3,18........	f	2,25........	m	1,71........	tf
6,40........	F	3,00........	F	2,18........	f	1,68........	f
5,28........	F	2,87........	F	2,00........	f	1,66........	tf
4,81........	tf	2,77........	F	1,94........	tf	1,62........	tf
4,40........	m	2,72........	F	1,90........	tf	1,60........	f
4,14........	m	2,65........	tf	1,86........	m		
3,99........	tf	2,59........	f	1,82........	tf		
3,74........	m	2,46........	tf	1,80........	tf		
3,44........	f	2,35........	f	1,76........	f		
3,24........	f	2,32........	f	1,72........	tf		

Chauffé au-delà de 430°C sous courant de CO_2, $K_2Zr_8O_{17}$ se transforme en ZrO_2 quadratique. Ce n'est qu'au-delà de 700°C qu'apparaît la variété monoclinique qui est pourtant la phase stable dans tout le domaine de température inférieur à 1100°C environ. Ce mode de décomposition se retrouve d'ailleurs pour d'autres composés tels que le nitrate, l'oxalate ou l'oxychlorure [3], [4].

Cette étude nous a permis de mettre en évidence deux composés oxygénés du zirconium : K_2ZrO_3 et $K_2Zr_8O_{17}$ et de les caractériser. Elle constitue le point de départ d'un travail d'ensemble sur le système Zr-O-K.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) F. P. Venable et T. H. Clarke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 18, 1896, p. 434.
(2) H. A. Lehmann et P. Erzberger, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 301, 1959, p. 233-245.
(3) O. Ruff et F. Ebert, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 180, 1929, p. 19-41, 28 et 40.
(4) W. G. Burgers, A. Claassen et J. Zernike, *Z. Phys.*, 74, 1932, p. 593-603 et 839.

(*Laboratoire de Chimie minérale A, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence de la nature du cation sur certaines propriétés des apatites alcalino-terreuses.* Note (*) de M. **Gérard Montel**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les ions volumineux ($CO_3^{=}$, Cl^-) sont plus aisément fixés par les apatites barytiques que par les apatites strontiques ou calciques. Au contraire, seuls les phosphates tricalcique et tristrontique donnent des hydrates. On observe une analogie entre ces propriétés et celles des composés d'insertion.

On sait, depuis les travaux de Wallaeys [1], que l'hydroxyapatite calcique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, fixe le gaz carbonique sec, à 900°, sous la pression atmosphérique : on peut ainsi substituer au maximum 60 % des ions OH^- par des ions $CO_3^{=}$ suivant l'équation (I) :

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + xCO_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6\left\langle\begin{matrix}(1-x)(OH)_2\\ xCO_3\end{matrix}\right. + xH_2O. \quad \text{(I)}$$

Mais nous avons montré, avec Akhavan Niaki [2] puis avec Mohseni-Koutchesfehani [3], que l'hydroxyapatite strontique donne lieu, dans les mêmes conditions, à une réaction plus complète ($x = 0,9$), et que l'hydroxyapatite barytique permet une substitution totale des ions OH^-.

L'étude cristallographique montre, d'autre part, que la substitution des ions Sr^{++} ou Ba^{++} aux ions Ca^{++} provoque une augmentation du volume de la maille des apatites [4]. Nous avons pensé qu'il doit exister une relation entre ce volume et l'aptitude de l'apatite à fixer des ions volumineux, comme les ions $CO_3^{=}$.

Cette hypothèse s'est trouvée vérifiée par une étude de la fixation des ions Cl^- par les phosphates de structure apatitique; on sait, en effet, que le phosphate tricalcique hydraté $Ca_9(PO_4)_6$, $1/2\,H_2O$ est une apatite lacunaire, capable de fixer, à la température ordinaire, soit la chaux [5], soit le fluorure de calcium en suspension dans l'eau [6]. Il se forme de l'hydroxyapatite ou de la fluorapatite précipitée, suivant l'équation (II) :

$$Ca_9(PO_4)_6\,\tfrac{1}{2}H_2O + Ca\begin{cases}F_2\\(OH)_2\end{cases} \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6\begin{cases}F_2\\(OH)_2\end{cases} + \tfrac{1}{2}H_2O. \quad \text{(II)}$$

Mais le phosphate tricalcique hydraté ne fixe pas le chlorure de calcium dans ces conditions. Le phosphate tristrontique hydraté possède d'ailleurs les mêmes propriétés.

Au contraire, si l'on cherche à préparer le phosphate tribarytique hydraté par double décomposition en présence d'ions Cl^-, on obtient généralement la chlorapatite barytique $Ba_{10}(PO_4)_6Cl_2$ [7].

D'autre part, en l'absence d'ions Cl^-, nous n'avons pas obtenu le phosphate tribarytique hydraté : il se forme en effet du phosphate tribarytique

anhydre, rhomboédrique [7]. Il semble donc bien que le phosphate de baryum ne précipite sous forme d'apatite que si cette structure est stabilisée, par la fixation du chlorure de baryum par exemple.

Nous avons vérifié cette remarque en étudiant la synthèse de l'hydroxyapatite barytique $Ba_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Les hydroxyapatites calcique et strontique se préparent en effet par neutralisation de l'acide orthophosphorique par la chaux ou la strontiane, suivant la méthode de Wallaeys [5]; il se forme, de façon transitoire, du phosphate tricalcique ou tristrontique

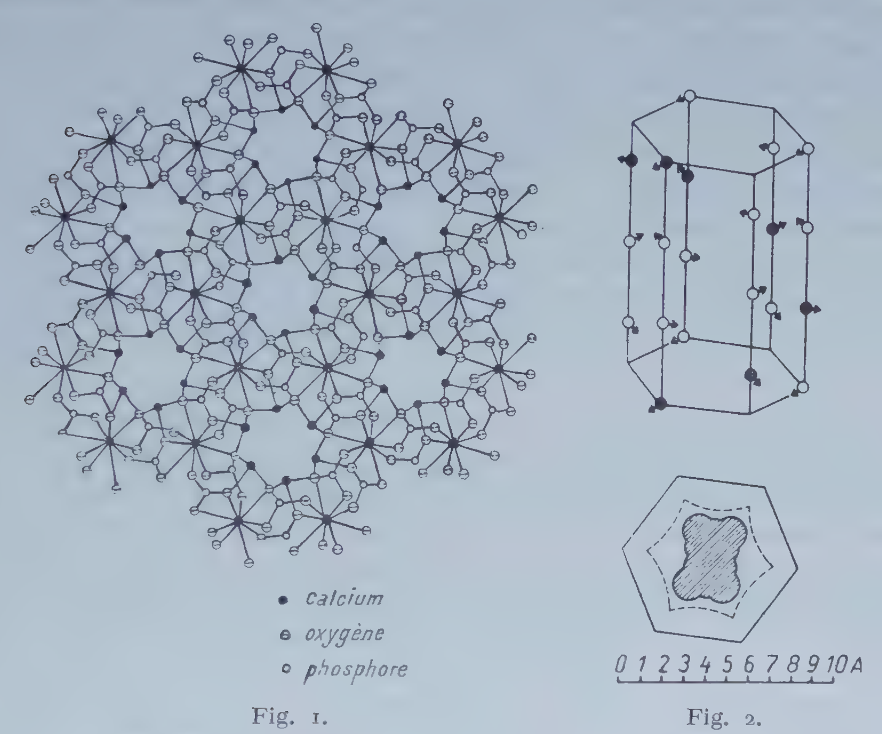


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Projection sur le plan de base 00.1 de la structure de la fluorapatite après élimination des ions F^- [d'après Beevers et Mac Intyre [11]].

Fig. 2. — Représentation schématique de la structure de l'urée et projection suivant son plan de base [13], [14].

hydraté, qui fixe ensuite un excès de base suivant l'équation (II). Akhavan-Niaki [8], Plumier [9], Mohseni-Koutchesfehani [7] ont constaté que l'hydroxyapatite barytique ne se forme pas dans ces conditions. On obtient du phosphate tribarytique *anhydre*, qui ne présente pas la propriété de fixer un excès de baryte. Mais Mohseni-Koutchesfehani a obtenu l'hydroxyapatite barytique en neutralisant partiellement la baryte par l'acide orthophosphorique [7], [10] : dans ce cas, la structure d'apatite est stabilisée par fixation de la baryte, toujours en excès.

Ces observations peuvent être interprétées si l'on se réfère à la structure des apatites : on sait, en effet, que leur réseau hexagonal est traversé par un canal parallèle à l'axe sénaire hélicoïdal, où se trouvent placés les

ions F^-, Cl^-, OH^-, $CO_3^=$ (*fig.* 1). La largeur de ce canal augmente avec le volume de la maille de l'apatite : nous avons en effet constaté, avec Akhavan-Niaki, que le paramètre *a* des apatites barytiques est moins sensible au diamètre des ions halogène que celui des apatites calciques ou strontiques [12].

Ces canaux permettent la pénétration et la fixation, en présence d'eau, de la chaux ou des halogénures alcalino-terreux. Ils favorisent en outre les réactions dans l'état solide, telles que la fixation du gaz carbonique par l'hydroxyapatite. Il semble donc bien que les ions les plus volumineux ne se fixent facilement que dans les canaux suffisamment larges. D'autre part, les molécules d'eau, de faibles dimensions, ne se fixent que dans les canaux suffisamment étroits des phosphates de calcium et de strontium : cette fixation permet de stabiliser leur structure d'apatite. Au contraire, le phosphate tribarytique ne semble pas retenir l'eau; il ne précipite donc pas sous forme d'apatite.

Cette interprétation est analogue à celle qui permet de rendre compte de la formation des composés d'insertion de l'urée et de la thiourée [13] : la structure de ces composés est d'ailleurs comparable à celle des apatites (*fig.* 2).

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) R. Wallaeys, *Comptes rendus du Colloque International de Chimie pure et appliquée*, Munster, Westphalie, 1954, p. 183.
([2]) A. N. Akhavan-Niaki, G. Montel et R. Wallaeys, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1999.
([3]) S. Mohseni-Koutchesfehani et G. Montel, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1161.
([4]) A. N. Akhavan-Niaki et R. Wallaeys, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1556; A. N. Akhavan-Niaki et G. Montel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2486.
([5]) R. Wallaeys, *Thèse*, Paris, 1951; *Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 808.
([6]) G. Montel et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 839; G. Montel, *Thèse*, Paris, 1956; *Ann. Chim.*, 13e série, 3, 1958, p. 332.
([7]) S. Mohseni-Koutchesfehani, *Thèse*, Paris, 1961; *Ann. Chim.* (sous presse).
([8]) A. N. Akhavan-Niaki, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 705.
([9]) R. Plumier, *Bull. Class. Sc. Acad. Roy. Belg.*, 43, 1957, p. 340.
([10]) S. Mohseni-Koutchesfehani et G. Montel, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1026.
([11]) C. A. Beevers et D. B. Mac Intyre, *Minér. Mag.*, 27, 1944-1946, p. 254.
([12]) A. N. Akhavan-Niaki, *Thèse*, Paris, 1959; *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 51.
([13]) G. Montel, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1013.
([14]) W. Schlenk Jr., *Lieb. Ann.*, 573, 1951, p. 142.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique, Vitry et École Nationale Supérieure de Chimie, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la transformation ordre-désordre dans* In_2S_3. Note (*) de M. **Michel Huber**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les premiers essais d'interprétation des spectres de rayons X de $In_2S_3\beta$ (1) conduisaient à considérer ce composé comme ayant une structure spinelle lacunaire, rappelant celle de $Fe_2O_3\gamma$. Mais les spectres comportent des raies supplémentaires qui indiquent que les lacunes sont ordonnées. L'indexation de ces raies, comme pour $Fe_2O_3\gamma$, conduit à préciser la nature tétraédrique ou octaédrique des sites lacunaires. Le raisonnement employé repose sur l'existence d'une maille de surstructure dont le groupe spatial est un sous-groupe de $Fd3m$, groupe spatial des composés spinelles, et dans laquelle les lacunes se répartissent sur les sites correspondant à leur multiplicité. Cette maille est tétragonale avec $c/a = 3$ et résulte de l'empilement de trois mailles spinelles : elle contient $3 \times (2 + 2/3)$ lacunes.

L'incidence de l'ordonnancement des lacunes sur les intensités des raies de diffraction est complexe. La mesure précise des intensités au compteur Geiger-Müller du système $In_2S_{3-x}MgS$ $(x \leq 1)$ (2) système monophasé dans toute l'étendue de composition et possédant une structure spinelle jusqu'à des concentrations très faibles en magnésium, confirme sans ambiguïté la position tétraédrique des lacunes lorsqu'on s'approche de la frontière In_2S_3. In_2S_3, lui-même peut être obtenu désordonné et les mesures d'intensités confirment l'extrapolation précédente. Par contre, les intensités des raies spinelles du produit ordonné sont incompatibles avec les deux hypothèses de position pour les lacunes. De plus, la comparaison des spectres des deux produits ordonné et désordonné indique une proportion très importante d'ordre à grande distance dans le produit désordonné.

Il ressort de cette étude que l'interprétation des intensités ne peut se faire en partant de l'hypothèse suggérée par Rooymans (3) et fondée sur la quasi-identité des positions atomiques dans $In_2S_3\beta$ et dans le spinelle idéal, ce qui du point de vue physique reviendrait à supposer que l'influence des lacunes sur les positions atomiques est négligeable en première approximation.

Du point de vue cristallographique le passage de la structure spinelle (comportant un seul paramètre de position pour le soufre) à la surstructure fait apparaître un nombre important de paramètres de position. Dans l'hypothèse du groupe d'espace $I\,4_1 22$ proposé par Rooymans, la maille simple contient 16 In_2S_3 et 4 lacunes se répartissant de la façon suivante :

4 lacunes en position particulières $4\,a$;

8 indium en position tétraédrique $8\,c$ définie par sa cote z;

16 indium en position octaédrique) position générale $16\,g$ définie par trois coordonnés x, y, z;

3 × 16 soufre en position générale 16 *g* introduisant 3 × 3 coordonnés et formant un réseau presque compact.

Le problème comporte au total 13 paramètres de position qui peuvent être notablement différents de ce qu'ils seraient dans le spinelle idéal. En ce qui concerne le soufre, ils le sont très probablement puisque dans la structure désordonnée, l'unique paramètre s'écarte déjà notablement de la valeur idéale (0,383 au lieu de 0,375) (²). La poursuite de la détermination de la structure relève donc des méthodes de cristal unique, autant en ce qui concerne le groupe d'espace qu'en ce qui touche aux positions atomiques.

Dans ce but, nous avons préparé divers échantillons de $In_2S_3\beta$ par synthèse à partir des éléments : les cristaux sélectionnés dans la masse fondue ou frittée (refroidie lentement ou trempée) de même que des whiskers qui apparaissent dans certaines conditions ont fourni des spectres de Weissenberg et de cristal oscillant tous identiques et correspondant à $In_2S_3\beta$. Le dépouillement de ces spectres obtenus avec la longueur d'onde CuK_α est difficile du fait de la grande longueur de l'axe $c \fallingdotseq 30$ Å et des taches supplémentaires produites par les longueurs d'ondes CuK_β et WL_α présentes malgré les filtrations, en raison des très longs temps de pose exigés par la faiblesse d'un grand nombre de taches de surstructure. La moitié à peu près des taches de surstructure susceptibles d'apparaître dans le domaine $\theta < 45^\circ$ a été repérée et indexée. Les spectres d'axe [100] (¹) sont ambigus et laissent place aux hypothèses d'un, deux ou trois axes de longueur 3 *a* ou à un maclage. Par contre, les spectres d'axe [110] en couche 0, 1/3, 2/3, 1, 4/3, 5/3, 2 ne permettent qu'une interprétation : les cristaux sont maclés autour de l'axe [111] avec (110) pour plan de macle. De plus, le maclage se produit à une échelle microscopique ou submicroscopique étant donné l'identité des intensités des taches de grande multiplicité observables simultanément sur le même spectre.

Ce mâclage a été observé directement par microscopie récemment (⁵).

L'indexation est compatible sans restriction avec le groupe $I\,4_122$ et aucune tache supplémentaire n'a été observée. L'étude qualitative de quelques intensités de surstructure confirme l'influence des paramètres de position. La raie (8/3, 0, 0)K_α par exemple est du même ordre que (422)K_β; le rapport des Fo^2 est donc de l'ordre de 10. Si l'on ne tient pas compte des déplacements atomiques ce rapport devrait être de l'ordre de 4 (et même inférieur à 4 si l'on tient compte des angles θ respectifs). De plus, la forte intensité relative de certaines taches de surstructure à $\theta > 60^\circ$ ne peut s'interpréter que par des déplacements atomiques non négligeables.

Nous ne sommes pas parvenus à maintenir l'état désordonné de haute température pour les produits purs sauf lorsque la trempe est pratiquée sur des échantillons liquides. Nous n'avons donc pu mettre en évidence de températures de transition. Des recuits de très courte durée et à basse température (2 h à 250°) de ce produit désordonné conduisent à la surstructure. La transition observée à 420° par H. Hatwell et coll. (⁵) ne peut

donc être une température d'ordonnancement et doit, comme celle qui se produit à 740°, refléter un autre phénomène.

L'apparition de la surstructure à basse température exclut l'existence de $In_2S_3\alpha$, si ce n'est en l'état de phase métastable dans les préparations à basses températures.

On peut légitimement penser que l'établissement de l'ordre complet manifesté par l'apparition de la surstructure à 250° se produit sans diffusion. L'ordre s'établirait donc par mise en phase des atomes sur les positions de surstructure qui, dans le produit désordonné occupent statistiquement ces mêmes positions. Ce mécanisme ne nécessite aucune diffusion de la part du soufre ni de l'indium, à condition que les lacunes soient déjà dans les positions de surstructure ce qui correspond à l'existence pour ces dernières, d'un ordre à longue distance, que nos expériences ont révélé. Le reliquat de désordre pour les lacunes, se trouve résorbé au moins en grande partie par la formation des mâcles. Cet état multimaclé est probablement très stable, puisqu'il existe également pour les whiskers; on aurait donc ici un exemple de domaines antiphasés comme le signalent H. Hatwell et coll. ([5]). Cet état multimaclé d'équilibre pourraît être évoqué pour justifier le rapport $c/a = 3{,}000^0$ que les données structurales semblent interdire.

En conclusion, nos études par diffraction sur cristal unique recoupent et confirment celles faites sur poudre par Rooymans ([3]) en ce qui concerne l'indexation, et montrent de plus que la structure de $In_2S_3\beta$ ne peut être considérée comme dérivant simplement de la structure spinelle. En ce qui concerne le maclage, elles confirment les études microscopiques, mais s'en écartent en ce qui concerne l'établissement de l'ordre.

Il est à signaler enfin que si $In_2S_3\beta$ comme $Fe_2O_3\gamma$ s'apparente à la famille des spinelles par sa structure, il constitue la forme stable du sulfure d'indium, tandis que $Fe_2O_3\gamma$ est une phase métastable.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) H. Hahn et W. Klinger, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 260, 1949, p. 97.

([2]) G. Duchefdelaville et M. Huber, *Phys. and Chem. of Solids* (sous presse).

([3]) C. J. M. Rooymans, *J. Inorg. and Nuclear Chem.*, 11, 1959, p. 78.

([4]) Les indices utilisés correspondent à la structure spinelle.

([5]) H. Hatwell, G. Offergeld, C. Herinckx et J. Van Cakenberghe, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3586.

(E.N.S.C.P., Laboratoire de Chimie minérale, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques sels alcalins des acides dichloro et dibromo-uraniques.* Note (*) de MM. **Jacques Prigent** et **Jacques Lucas**, transmise par M. Louis Hackspill.

De nouveaux composés de l'uranium, les dichloro et dibromo-uranates de potassium, sont préparés par action de l'oxygène sur des uranyle-halogénures de potassium. Ils prennent encore naissance par combinaison entre la potasse et les chlorure et bromure d'uranyle monohydratés qui doivent être considérés comme les acides dichloro et dibromo-uraniques. Les sels d'ammonium correspondants sont préparés par action de l'ammoniac sur ces acides.

Aucun uranyloxysel n'a encore été signalé, à notre connaissance. Nous avons pu isoler les dichloro et dibromo-uranates alcalins suivants : $K_2UO_3Cl_2$, $K_2UO_3Br_2$, $(NH_4)_2UO_3Cl_2$ et $(NH_4)_2UO_3Br_2$.

Une première méthode de préparation est la substitution partielle des halogènes des uranyle-halogénures de potassium par l'oxygène. Les composés de départ sont les sels complexes anhydres : $K_2UO_2Br_4$ et $K_2UO_2Cl_2Br_2$ [1]. L'action ménagée de l'oxygène sur ces sels se schématise :

$$K_2UO_2Cl_2Br_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow K_2UO_3Cl_2 + Br_2,$$

$$K_2UO_2Br_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow K_2UO_3Br_2 + Br_2.$$

Ces réactions commencent lentement dès 250°C, température longtemps maintenue en vue d'éviter la fusion des sels complexes anhydres; la transformation est totale après traitement à 350°C.

L'uranyle-chlorure de potassium, par contre, soumis à l'action de l'oxygène ne conduit pas au dichloro-uranate de potassium; on passe sans intermédiaire, de 500 à 800°C, au diuranate :

$$2K_2UO_2Cl_4 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow K_2U_2O_7 + 3Cl_2 + 2KCl.$$

Les dichloro et dibromo-uranates de potassium sont de couleur jaune orange; leurs spectres de diffraction X sont originaux. Insolubles dans l'eau, ils sont déjà hydrolysés à température ambiante, avec formation d'oxyde UO_3 hydraté. Ils sont solubles en milieu légèrement acide.

L'oxygène réagit avec ces deux composés aux températures suivantes :

— de 650 à 1 000°C :

$$4K_2UO_3Cl_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow K_2U_4O_{13} + 6KCl + Cl_2;$$

de 370 à 800°C :

$$2K_2UO_3Br_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow K_2U_2O_7 + 2KBr + Br_2.$$

Dans ces conditions finales de température, les halogénures alcalins distillent et se séparent ainsi des polyuranates stables formés. Le tétra-uranate de potassium est un composé cristallin rouge dont le spectre X est original; il a été signalé récemment par K. M. Efremova et ses collaborateurs [2].

Les dihalogéno-uranates de potassium réagissent aussi avec le gaz chlorhydrique, vers 250°C, pour régénérer les sels complexes anhydres :

$$K_2UO_3Cl_2 + 2HCl \rightarrow K_2UO_2Cl_4 + H_2O,$$
$$K_2UO_3Br_2 + 2HCl \rightarrow K_2UO_2Cl_2Br_2 + H_2O,$$

nouveau mode de formation de l'uranyle chlorure bromure de potassium.

L'action de la potasse solide respectivement sur les chlorure d'uranyle et bromure d'uranyle monohydratés constitue une deuxième méthode de préparation des halogéno-uranates de potassium. Ces monohydrates proviennent l'un de l'action du gaz chlorhydrique sur l'oxyde UO_3 amorphe, à température ambiante [3], l'autre de la déshydratation sous vide phosphorique du bromure d'uranyle hydraté UO_2Br_2, 7 H_2O.

Chacun de ces halogénures, du reste hygroscopiques, est mélangé en atmosphère sèche à la potasse, selon les quantités stœchiométriques ($X = Cl$ ou Br) :

$$UO_2X_2, H_2O + 2KOH \rightarrow K_2UO_3X_2 + 2H_2O.$$

Les réactions sont rapides, totales dès la température ambiante et exothermiques; l'eau formée s'élimine en présence de déshydratant.

Les produits obtenus présentent respectivement les réactions analytiques et les spectres de diffraction X caractéristiques des halogéno-uranates $K_2UO_3Cl_2$ et $K_2UO_3Br_2$.

La grande réactivité des hydrates UO_2Cl_2, H_2O et UO_2Br_2, H_2O vis-à-vis de la potasse et la décomposition qu'ils subissent par élévation de température avec formation de gaz halohydrique et d'oxyde U_3O_8, tendent à prouver que ces composés ont un caractère acide et complexe; leurs formules doivent s'écrire : $H_2UO_3Cl_2$ et $H_2UO_3Br_2$. Les dichloro et dibromo-uranates de potassium apparaissent ainsi comme les sels de ces acides.

Cette hypothèse est du reste confirmée par les résultats suivants.

1° Ces acides se combinent à température ambiante à l'ammoniac pour conduire aux dihalogéno-uranates d'ammonium ($X = Cl$ ou Br) :

$$H_2UO_3X_2 + 2NH_3 \rightarrow (NH_4)_2UO_3X_2.$$

Ces derniers sels réagissent avec le gaz chlorhydrique vers 150°C pour donner des uranyle-halogénures d'ammonium; en particulier :

$$(NH_4)_2UO_3Br_2 + 2HCl \rightarrow (NH_4)_2UO_2Cl_2Br_2 + H_2O.$$

Ce dernier sel complexe, du reste original, peut aussi bien être préparé par voie humide comme son analogue potassique [4].

2° Les acides halogéno-uraniques présentent quelques propriétés chimiques analogues à celles de leurs sels de potassium :

a. L'oxygène se substitue dès 250°C au brome de l'acide bromo-uranique; l'acide uranique formé est instable à cette température et l'on obtient une variété microcristalline de l'oxyde UO_3 :

$$H_2UO_3Br_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow UO_3 + H_2O + Br_2.$$

L'acide chlorouranique, par contre, réagit à température supérieure à 400°C avec l'oxygène ce qui conduit à la formation d'oxyde U_3O_8.

b. Le gaz chlorhydrique attaque les acides halogéno-uraniques; les halogénures d'uranyle anhydres se forment avec de bons rendements. Le mécanisme des réactions s'expliquerait par la formation intermédiaire d'acides tétrahalogéno-uraniques instables, suivant le schéma

$$H_2UO_3Cl_2 + 2HCl \rightarrow H_2UO_2Cl_4 + H_2O \rightarrow UO_2Cl_2 + 2HCl + H_2O.$$

Cette préparation du chlorure d'uranyle anhydre a du reste été signalée par C. A. Kraus (4).

De même :

$$H_2UO_3Br_2 + 2HCl \rightarrow H_2UO_2Cl_2Br_2 + H_2O \rightarrow UO_2Br_2 + 2HCl + H_2O.$$

Cette dernière réaction constitue une nouvelle voie d'accès au bromure d'uranyle anhydre (5).

Les dichloro et dibromo-uranates alcalins sont des uranyloxysels, type de composés très originaux qui ne peuvent guère être comparés qu'aux osmyloxysels.

Ces dihalogéno-uranates apparaissent par leurs diverses réactions chimiques comme des intermédiaires entre les uranyle-halogénures et les uranates.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) J. Prigent et J. Lucas, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 388.

(2) K. M. Efremova, E. A. Ippolitova, Yu. P. Simanov et Vikt. I. Spitsyn, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 124, 1959, p. 1057.

(3) J. J. Katz et E. Rabinowitch, *The chemistry of uranium* (part I), N. N. E. S., Div. 8, 5, 1951, p. 578.

(4) C. A. Kraus, *Report* A (*U. S. A. Atomic energy commission*), 360, 1952, p. 9.

(5) P. Pascal, *Nouveau traité de Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, XV, fasc. 2, 1961, p. 441.

(*Laboratoire de Chimie minérale B, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de Réformatsky sur des composés bifonctionnels nitriles et esters : préparation des β-céto-adipates.* Note (*) de

M. **Henri Lapin** et **Alain Horeau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les α-bromoesters réagissent en présence de zinc sur le dinitrile adipique ou sur l'adipate d'éthyle en donnant des dicétodiesters, sur la glutarate d'éthyle en donnant un mélange de dicétodiester et de monocétodiester et sur le succinate d'éthyle en donnant les β-cétoadipates d'éthyle.

Nous avons déjà exposé [1], [2], [3] que certains α-bromoesters attaquent, en présence de zinc, les β-cyanopropionates et γ-cyanobutyrates (I) pour conduire à des hétérocycles azotés, pyrroles (IV) et pyridines disubstitués (V) par l'intermédiaire d'acidylimines internes (II) dont le carbonyle réagit de nouveau en donnant un carbinol intermédiaire (III).

$CN—(CH_2)_n—COOR$ → $R'OOC—C—C(=N—ZnBr)—(CH_2)_n—C(=O)—OR$ → $R'OOC—C—C(=N—)—(CH_2)_n—C{=}O$

(I) (II)

($n = 2$ ou 3).

$R'OOC—C—C(=N—)—(CH_2)_n—C(OH)—C—COOR'$

(III) (IV) (V)

Il était intéressant d'examiner le comportement de nitriles esters dans lesquels les deux groupements fonctionnels sont séparés par quatre atomes de carbones, pour tenter d'obtenir des hétérocycles azotés heptagonaux.

Le δ-cyanopentanoate d'éthyle, préparé à partir du δ-bromopentanoate d'éthyle [4], réagit en solution benzénique avec vivacité sur l'α-bromoisobutyrate d'éthyle en présence de zinc, mais le produit principal de la réaction ne contient pas d'azote [5]; il est identique à celui obtenu avec le δ-cyanopentanoate de *méthyle*, ce qui prouve que les deux groupements fonctionnels, nitrile et ester, ont été attaqués. Par contre, on obtient un corps différent par l'emploi de l'α-bromo-isobutyrate de *méthyle*. L'analyse et les données spectrales montrent qu'il s'agit des dicétodiesters (V *a*) dans le premier cas et (V*b*) dans le second :

$ROOC.C(CH_3)_2.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.C(CH_3)_2.COOR$ [(V*a*) $R = C_2H_5$; (V*b*) $R = CH_3$]

(V*a*) : $É_{0,1}$ 155-160°; bis-semicarbazone F 199-202°; bis-2.4-dinitrophénylhydrazone F 205-208°. (V*b*) : $É_{0,1}$ 163-168°; bis-2.4-dinitrophénylhydrazone F 211-215°.

On peut obtenir le même dicétodiester (V*a*) en condensant l'α-bromoisobutyrate d'éthyle, en présence de zinc, sur le dinitrile adipique suivant la réaction de Blaise [6], [7]. L'adipate diéthylique fournit le même dicétodiester, quoique avec un rendement un peu plus faible.

Cette réaction nous a quelque peu étonné, car l'action du réactif de Réformatsky sur les esters n'a été qu'exceptionnellement décrite; aussi avons-nous examiné le comportement des glutarates et des succinates. Dans le cas du glutarate de méthyle, la distillation du produit brut de la réaction fournit deux fractions : l'une, $É_{0,1}$ 145-147°, correspond au dicétodiester homologue du précédent (bis-2.4-dinitrophénylhydrazone F 160-163°) l'autre beaucoup moins abondante, $É_{12}$ 162-164°, est le cétodiester (VI)

$$CH_3OOC.CH_2.CH_2.CH_2.CO.C(CH_3)_2.COOC_2H_5.$$
(VI)

La réaction de l'α-bromoisobutyrate d'éthyle sur le succinate d'éthyle est beaucoup plus lente; on récupère une quantité notable de produits de départ, puis presque exclusivement le cétodiester (VII *a*) $É_{14}$ 157-159°.

$$C_2H_5OOC.C(CH_3)_2.CO.CH_2.CH_2.COOR \quad [(VII\,a)\ R = C_2H_5;\ (VII\,b)\ R = C(CH_3)_3]$$

accompagné de très peu de dicétodiester, $É_{12}$ 185-195°.

On peut accroître cette sélectivité sur un seul côté de la molécule de succinate en utilisant le β-carbométhoxypropionate de terbutyle $CH_3OOC(CH_2)_2COOC(CH_3)_3$ (préparé par action du β-carbométhoxychlorure de propionyle sur l'alcool terbutylique) et l'on obtient alors avec un rendement de 40 % un cétoadipate (VII*b*), $É_{0,3}$ 117-125°, 2.4-dinitrophénylhydrazone F 105-107°.

Tous les essais précédents ont été effectués avec des bromoesters tertiaires. Nous avons constaté que l'α-bromopropionate d'éthyle [8] réagit dans les mêmes conditions sur le succinate d'éthyle en donnant directement, avec un rendement de 25 % l'α-méthyl β-cétoadipate diéthylique $C_2H_5OOC.CH(CH_3)CO.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$, $É_{12}$ 155°, matière première souvent utilisée dans les synthèses totales de substances polycycliques [9] et dont la préparation vient faire l'objet d'une mise au point récente [10]. La méthode que nous décrivons rend sa préparation facile à partir de produits très accessibles.

Sa constitution est démontrée par son analyse et par sa transformation sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré et froid en diacide cétonique $HOOC—CH(CH_3).CO.CH_2.CH_2.COOH$ connu F 108° (décomp.), transformable par décarboxylation en acide β-propionylpropionique dont la semicarbazone (F 166-168°) ne donne pas d'abaissement avec un échantillon authentique.

Tous les corps nouveaux que nous décrivons nous ont fourni des analyses satisfaisantes.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) V. Arsenijevic, H. Lapin et A. Horeau, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3309.

(2) H. Lapin, V. Arsenijevic et A. Horeau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 1700.

(3) H. Lapin et A. Horeau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 1703.

(4) H. Hunsdiecker et Cl. Hunsdiecker, *Ber. der deutsche Chem. ges.*, 75, 1942, p. 296.

(5) Il se forme aussi un produit azoté F 190° en petite quantité et qui ne correspond pas non plus au résultat attendu.

(6) E. Blaise, *Comptes rendus*, 132, 1901, p. 478.

(7) A. Horeau et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1947, p. 58.

(8) Sur la fonction nitrile, l'α-bromopropionate d'éthyle ne réagit pas, selon Blaise (6); il convient d'utiliser les α-bromopropionates de butyle sec. ou tert. (11).

(9) M. Dvolaitzky, J. Canceill, A. M. Giroud et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 1031.

(10) D. K. Banerjee et K. M. Sivanandaiah, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1634.

(11) J. Cason, K. L. Ringaut Jr. et S. O. Thomton Jr., *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1598.

(*Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude spectrophotométrique de la transformation du méthylsulfate de tétraméthyl-1.2.3.3 indoléninium en triméthyl-1.3.3 méthylène-2 indoline.* Note (*) de Mme **Yvette Maroni-Barnaud**, MM. **Henri Wahl** et **Pierre Maroni**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons déjà rapporté ([1]) les premiers résultats d'une étude d'absorption dans l'ultraviolet, effectuée en divers milieux, sur une série de bases (I) et leurs sels d'ammonium (II).

Il s'agissait de mettre en évidence l'existence éventuelle des bases méthylènes (III) et (IV) dérivées respectivement de (I) et (II) et responsables de la réactivité particulière du groupe méthyle en 2 dans les bases hétérocycliques et surtout dans leurs sels d'onium. Or, nous avons constaté que *dans la soude :*

a. Les bases méthylènes (III) ne sont décelables sur le spectre d'aucun des composés (I), ce qui est en accord avec les remarques faites par J. Metzger ([2]) à propos du méthyl-2 benzothiazole.

I — $X = O, S, Se, N(CH_3), C(CH_3)_2 \ldots$

II — $CH_3SO_4^-$; II' $X = C(CH_3)_2$

III

IV $R = CH_3$

IV' $R = CH_3$, $X = C(CH_3)_2$

b. Les formes (IV) ne sont pas non plus mises en évidence par les spectres des sels quaternaires de benzoxazole et de benzimidazole, sans doute à cause des propriétés particulières de ces hétérocycles :

Le premier subit une scission hydrolytique avec formation d'orthoacétylméthylaminophénol. Celle-ci se produit dans tous les milieux aqueux, quel que soit le pH, et dans les solvants hydroxylés, même soigneusement desséchés.

Le second, très stable, conserve un spectre et par conséquent une structure inchangés dans tous les milieux, vraisemblablement par suite de la résonance entre deux formes limites identiques [$X = N(CH_3)$ dans (II)].

c. Par contre, les bases méthylènes (IV) paraissent responsables des courbes obtenues avec les sels de benzothiazole, benzosélénazole et triméthylindolénine.

Cette hypothèse semble confirmée lorsqu'on détermine l'absorption de la méthyl-1 méthylène-2 benzothiazoline (dimère cristallisé) et de la

triméthyl-1.3.3 méthylène-2 indoline (monomère liquide) dans les solutions aqueuses 0,1 N d'acide chlorhydrique et de soude. Les deux composés fournissent des courbes respectivement superposables à celles des méthylsulfates de diméthyl-1.2 benzothiazolium et de tétraméthyl-1.2.3.3 indoléninium dans les mêmes solvants. De plus le passage du milieu acide au milieu basique, et *vice versa* montre une réversibilité complète des deux réactions envisagées.

Pour déterminer le pK de ces transformations et pour préciser la nature des formes qu'elles impliquent, nous avons mesuré l'absorption des deux composés précédents dans une série de tampons appropriés. Les résultats ont révélé une différence essentielle entre les deux sels d'onium.

1° *Le méthylsulfate de tétraméthyl-1.2.3.3 indoléninium* donne des spectres stables à n'importe quel pH, ce qui montre que l'équilibre « acide-base » s'établit toujours instantanément. Les courbes obtenues

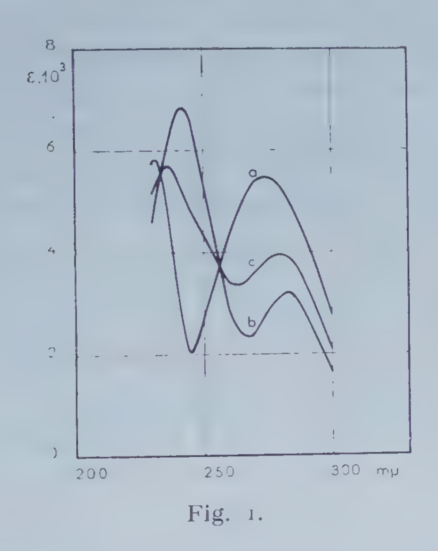


Fig. 1.

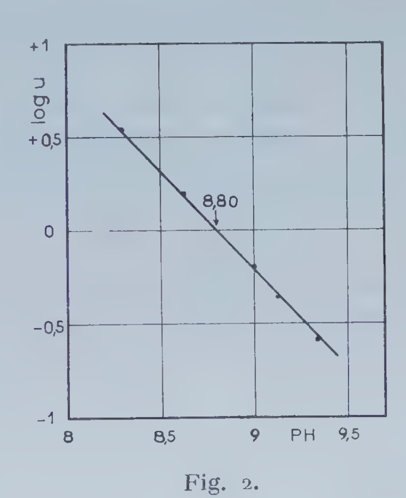


Fig. 2.

dans HCl 0,1 N (*fig.* 1, courbe *a*) ($\lambda_{\max}^{m\mu} = 274{,}5$ et 231; $\varepsilon = 5\,450$ et 5 750), dans NaOH 0,1 N (*fig.* 1, courbe *b*) ($\lambda_{\max}^{m\mu} = 282$ et 242; $\varepsilon = 3\,200$ et 6 850) et dans cinq tampons de Sörensen (borate de sodium + NaOH ou HCl) pour les pH de 8,29, 8,62, 9,00 (*fig.* 1, courbe *c*), 9,13 et 9,34, constituent un réseau avec deux points isobestiques bien définis à 256 et 233 mμ. La différence d'absorption entre les courbes extrêmes est maximale vers 245 et 270 mμ et l'on pourrait calculer directement le pK à ces seules longueurs d'onde. Nous avons préféré utiliser une méthode de détermination graphique, plus précise :

Si l'on désigne par A, B, A_i, les absorptions respectivement dans l'acide, la soude et le tampon pH_i, l'expression $u_i = (B - A_i)/(A_i - A)$, qui représente le rapport des concentrations des formes acide et basique, doit être indépendante de la longueur d'onde. En choisissant une série de valeurs de λ de part et d'autre du point isosbestique $\lambda_0 = 256$ mμ, on obtient une

valeur moyenne de u_i pour chaque pH_i. Puisque $\log u = pK - pH$, la droite $\log u = f(pH)$ (*fig.* 2) détermine pK = 8,80, avec une précision de ± 0,01 unité pH. Mais il faut en outre tenir compte d'une part de l'erreur commise sur la valeur absolue des pH des tampons, d'autre part des corrections d'activités qui sont dans ce cas un peu inférieures à 0,1 unité pH.

Les résultats d'un ensemble d'essais annexes (dosages potentiométriques, mesure de l'absorption de la base méthylène) nous conduisent à admettre que l'équilibre étudié correspond, en solution aqueuse et à faible concentration, à la transformation du cation du sel d'onium (II′) en pseudobase hydroxylée : tétraméthyl-1.2.3.3 hydroxy-2 indoline (V′).

Celle-ci, dans la soude concentrée fournit la triméthyl-1.3.3 méthylène-2 indoline (IV′) liquide, qui donne dans l'alcool absolu un spectre [$\lambda_{max}^{m\mu} = 278$ et (305) [3]; $\varepsilon = 20\,400$ et 2 700] très différent de celui qu'on observe dans la soude diluée.

2° Avec *le méthylsulfate de diméthyl*-1.2 *benzothiazolium* la transformation « acide-base » consomme deux équivalents de soude et elle n'est plus instantanée à tous les pH. Une troisième espèce, le diacétylméthylamino-2.2′ diphényldisulfure apparaît dans le milieu. Nous avons cependant réussi à déterminer un pK apparent par deux procédés, qui seront exposés ultérieurement.

(*) Séance du 10 juillet 1961.
(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1787.
(2) *Thèse Docteur ès sciences*, Nancy, 1948, p. 175.
(3) Épaulement.

(*École Nationale Supérieure des Industries chimiques, Nancy.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les α-aminocétones aliphatiques obtenues par transposition. Preuves de structure.* Note (*) de M. **Pierre Duhamel**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réaction transpositrice $R—CHCl—CHO + 2R'_2NH \rightarrow R—CO—CH_2NR'_2$ récemment signalée a été confirmée par une synthèse indépendante de l'aminocétone et par la confrontation de deux alcools tertiaires $R_2C(OH)—CH_2NR'_2$, l'un provenant de l'aminocétone, l'autre d'une synthèse indépendante.

On a montré récemment (1), (2) que l'action d'une amine secondaire sur un α-halogénoaldéhyde conduisait, dans les exemples non ramifiés, à une aminocétone par une transposition inattendue. Nous apportons de nouvelles preuves de la structure cétonique d'un de ces composés par son identification avec un produit issu d'une synthèse indépendante.

Les amino-1-céto-2-alcanes peuvent s'obtenir par la réaction d'un organomagnésien sur un nitrile aminoacétique, lui-même issu d'une condensation entre l'aldéhyde formique, une amine et l'acide cyanhydrique (3). L'exemple utilisé concerne la pipéridine et le bromure d'éthylmagnésium. La synthèse se fait avec un rendement de 53 %. Le produit obtenu a été comparé avec celui qu'on avait préparé antérieurement à partir du chloro-*n*-butanal (4). L'identité est totale pour toutes les propriétés mesurées, en particulier pour les spectres infrarouges. Elle est confirmée par un dérivé cristallisé

$$C_2H_5CHClCHO + 2HN(CH_2)_5 \xrightarrow{A} C_2H_5—CO—CH_2N(CH_2)_5$$

$$\xleftarrow{B} (CH_2)_5N—CH_2—CN + C_2H_5MgBr.$$

Réaction B : 60 g de nitrile (0,484 M) en solution dans 100 ml d'éther anhydre sont ajoutés, à froid, avec agitation, à un excès d'organomagnésien préparé à partir de 109 g de bromure d'éthyle (1 M). Après hydrolyse par une solution saturée de chlorure d'ammonium, on isole par distillation 40 g de produit B :

	$É_{13}$.	d.	n.	RM_{th}	RM_{tr}.	F picrate.
A.	92-94	$0,9311_4^{19}$	$1,4583_{19}$	45,53	45,45	128°
B.	92-94	$0,9310_4^{22}$	$1,4570_{22}$	45,53	45,34	128°

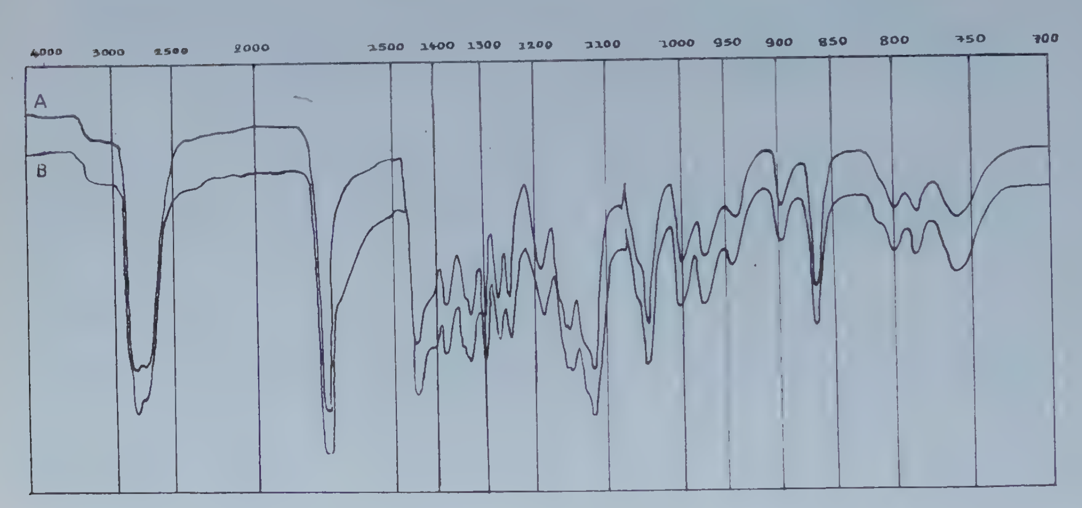
Les deux picrates subissent l'épreuve du mélange sans dépression du point de fusion. Les spectres infrarouges de A et de B sont superposables (*fig.*). La chromatographie gazeuse sur silicone elastomer E 301 (Griffin et George) montre que les deux produits sont purs. Les temps de rétention sont identiques.

La preuve de la structure cétonique a été complétée par l'étude d'un produit de transformation, qui a été à son tour reproduit par une synthèse

indépendante. L'action d'un magnésien sur l'aminocétone conduit à un aminoalcool tertiaire. Celui-ci peut, d'autre part, être obtenu par une synthèse magnésienne à partir d'un aminoacétate d'éthyle :

$$C_2H_5COCH_2N(CH_3)_3 + C_2H_5MgBr$$

$$\xrightarrow{C} \begin{matrix} C_2H_5 \diagdown \\ C_2H_5 \diagup \end{matrix} \underset{OH}{\underset{|}{C}} - \underset{N(CH_3)_3}{\underset{|}{CH_2}} \xleftarrow{D} (CH_3)_3N-CH_2-CO_2C_2H_5 + 2C_2H_5MgBr.$$



Les réactions ont été réalisées dans les mêmes conditions que la synthèse B. Les rendements ont été de 97 % pour C et de 84 % pour D. Les alcools tertiaires provenant des réactions C et D ont été comparés au moyen de leurs constantes ci-dessous. Leurs spectres infrarouges sont identiques, de même que leur temps de rétention en chromatographie gazeuse.

	$É_{13}$.	d_4^{22}.	n_{22}.	RM_{th}.	RM_{tr}.
C...........	104-105	0,9138	1,4620	56,01	55,75
D...........	104-105	0,9136	1,4620	56,01	55,76

Ces recoupements semblent démontrer définitivement la structure cétonique de ces composés carbonylés issus d'un aldéhyde, par une transposition spontanée qui accompagne une réaction en apparence très simple de substitution d'un halogène.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) A. Kirrmann, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 657.

(2) A. Kirrmann, R. Freymann et P. Duhamel, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1240.

(3) E. Knoevenagel, *Ber.*, 37, 1904, p. 4082.

(4) A. Kirrmann, R. Muths et J. J. Riehl, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1469.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les alcaloïdes du* Diplorrhyncus mossambicensis *Benth. Apocynacées.* Note (*) de MM. **Robert Goutarel**, **Xavier Monseur** et **Jean Le Men**, présentée par M. Marcel Delépine.

La tombozine (diplorrhyne) est identique à la *nor*-macusine B et la mossambine (diplorrhyncine) correspond à une hydroxy-21 akuammicine.

Le *Diplorrhyncus mossambicensis* Benth. est un arbre de l'Afrique australe dans les écorces duquel Abisch et Reichstein [1] ont signalé la présence d'alcaloïdes. Récemment, Stauffacher [2] a isolé des racines du *Diplorrhyncus condylocarpon* s. sp. *mossambicensis* : la yohimbine, la β-yohimbine, la stemmadenine, la condylocarpine, la *nor*-fluorocurarine, la tombozine et la mossambine.

La parution de ces travaux nous conduit à présenter l'état actuel de nos recherches sur la structure de ces deux derniers alcaloïdes, nommés dans notre laboratoire : diphorrhyne (tombozine) et diplorrhyncine (mossambine). La *tombozine* (I), F 235° (prismes) et F 270-271° (aiguilles), $[\alpha]_D^{*} + 35$ (méthanol, $c = 1,04$), répond à la formule brute $C_{19}H_{22}ON_2$, calculé %, C 77,52; H 7,53; N 9,51; trouvé %, C 77,21; H 7,48; N 9,54. Le spectre ultraviolet est typiquement indolique : λ_{max} 227 mμ, log ε 4,57, λ_{max} 282 mμ, log ε 3,87. Le spectre infrarouge indique la présence d'une fonction alcool dont la mise en évidence est confirmée par la préparation d'une *o*-acétyltombozine (II), F 223°, $[\alpha]_D + 8,4$ (méthanol, $c = 1,84$), $C_{21}H_{24}O_2N_2$, calculé %, C 74,97; H 7,19; N 8,33; trouvé %, C 75,02; H 7,24; N 8,45. Une fonction amine tertiaire est mise en évidence par l'obtention du *iodométhylate de tombozine*, F 279°, $[\alpha]_D + 14$ (eau, $c = 0,36$), $C_{20}H_{25}ON_2I$, calculé %, C 55,05; H 5,77; I 29,08; trouvé %, C 55,32; H 5,87; I 29,11. Les constantes physiques de la tombozine (I) et de son dérivé acétylé (II) sont en concordance parfaite avec celles de la *nor*-macusine B et de son dérivé acétylé [3]. La comparaison a été faite (F, infrarouge) avec des échantillons de desformoakuammidinol et de son dérivé acétylé, issus de l'akuammidine et récemment identifiés à la *nor*-macusine B et à son dérivé acétylé [4]. L'iodométhylate de tombozine est, par conséquent, identique à l'iodure de macusine B [3], [5].

La *mossambine*, F 240°, $[\alpha]_D - 498$ ($CHCl_3$, $c = 0,72$), $C_{20}H_{22}O_3N_2$, calculé %, C 70,98; H 6,55; N 8,28; trouvé %, C 71,25; H 6,61; N 8,26 possède un groupe OCH_3, calculé 9,17 %; trouvé 9,23 %. Un groupe C—CH_3 est mis en évidence par la méthode de Kuhn-Roth, calculé 4,44 %; trouvé 3,34 %. Le spectre infrarouge est caractérisé par la présence de bandes à 1 653 et 1 603 cm^{-1}, et le spectre ultraviolet présente trois maximums d'absorption à 230 mμ, log ε 4,08, 300 mμ, log ε 4,03 et 330 mμ, log ε 4,22. Par son pouvoir rotatoire fortement lévogyre, et ses caractéris-

tiques spectrales, la mossambine s'apparente au groupe des alcaloïdes du type akuammicine (III) ([6]) et possède vraisemblablement le chromophore (IV).

I, R = H tombozine
II, R = CH_3CO

III, R = H akuammicine
VIII, R = OH mossambine

IV

V

VI

VII

L'hydrogénation catalytique de la mossambine (platine et méthanol) conduit à une *dihydromossambine*, présentant un spectre ultraviolet inchangé. Le dosage de C—CH_3 par la méthode de Kuhn-Roth modifiée ([7]) met en évidence la formation d'acide propionique, alors que la même méthode appliquée à la mossambine n'a donné que de l'acide acétique. Ce résultat indique la présence d'une chaîne éthylidène dans la mossambine (VIII).

Par chauffage, en tube scellé sous vide, dans l'acide chlorhydrique 3*n*, à 110°, pendant 2 h 30 mn, la mossambine perd son groupe carbométhoxyl.

La *décarbométhoxymossambine*, F 190°, $[\alpha]_D$ — 298 ($CHCl_3$, $c = 1,14$), $C_{18}H_{20}ON_2$, calculé %, C 77,11; H 7,19; O 5,71; N 9,99; trouvé %, C 76,90, 77,37; H 7,22, 7,36; O 5,90; N 9,76, 10,09, présente un spectre ultraviolet caractéristique du chromophore d'une indolénine α, β, β-trisubstituée ([8]) : λ_{max} 220 mμ, log ε 4,32, λ_{max} 262 mμ, log ε 3,84 (V, R = OH).

La réduction de la décarbométhoxymossambine par le borohydrure de potassium, dans le méthanol, conduit à un dérivé dihydrogéné, F 215-216°, $[\alpha]_D$ — 62 ($CHCl_3$, CH_3OH, $c = 0,44$), $C_{18}H_{22}ON_2$, calculé %, C 76,56; H 7,85; trouvé %, C 76,01; H 7,88. *Le spectre ultraviolet de ce dérivé dihydrogéné est typiquement indolique* : λ_{max} 227 mμ, log ε 4,39, λ_{max} 283 mμ, log ε 3,72, λ_{max} 289 mμ, log ε 3,71 (VII, R = OH).

Smith et Wrobel ([9]) ont constaté que, dans les mêmes conditions, l'akuammicine (III) conduit à un dérivé de l'indolénine (V) existant en équilibre avec le composé indolique (VI) dans un solvant donneur de proton. La

réduction du composé (VI) dans le méthanol, par le borohydrure de potassium conduit à la base indolique (VII).

Le comportement de la mossambine, analogue à celui de l'akuammicine, ainsi que la parenté des spectres ultraviolet et infrarouge (bandes à 1 653 et 1 603 cm^{-1} correspondant à un groupe ester conjugué à une double liaison) et le pouvoir rotatoire fortement lévogyre des deux alcaloïdes conduit à proposer pour la mossambine, la formule d'une hydroxyakuammicine (VIII). La présence d'une fonction alcool, dans la mossambine, a pu être mise en évidence par l'obtention d'une *o*-acétylmossambine (non cristallisée) dont le spectre infrarouge indique la présence des bandes ester acétique à 1 766 et 1 238 cm^{-1} (nujol). Enfin, l'iodométhylate de mossambine, F 247°, $[\alpha]_D - 408$ (CH_3OH, $c = 0,7$), $C_{21}H_{25}O_3N_2I$, calculé %, C 52,50; H 5,24; I 26,42; trouvé %, C 52,25; H 5,24; I 26,64, présente dans son spectre infrarouge, une bande C=O à 1 698 cm^{-1}, dont la présence peut être expliquée par une tautométrie du type

$$\begin{array}{c} I^{\ominus} \\ >\overset{\oplus}{N}(CH_3)-CHOH-\underset{|}{C}=CH-CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} I^{\ominus} \\ >\overset{\oplus}{N}(H)-CH_3 \end{array} \quad OHC-\underset{|}{C}=CHCH_3$$

ce qui permet de proposer la formule (VIII) pour la mossambine qui est une hydroxy-21 akuammicine.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) E. Abisch et T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1960, p. 1844.

(2) D. Stauffacher, *Z. angew. Chem.*, 1961, p. 344.

(3) A. R. Battersby et D. A. Yeowell, *Proc. Chem. Soc.*, 1961, p. 17.

(4) J. Lévy, J. Le Men et M.-M. Janot, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 131.

(5) A. R. Battersby, R. Binks, H. F. Hodson et D. A. Yeowell, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1848.

(6) J. Lévy, J. Le Men et M.-M. Janot, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 979.

(7) H. Bickel, H. Schmid et P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, 38, 1955, p. 649.

(8) J. Kebrle, H. Schmid, P. Waser et P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1953, p. 103.

(9) G. F. Smith et J. T. Wrobel, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 792.

(C.N.R.S., Institut de Chimie des Substances naturelles de Gif-sur-Yvette et Laboratoire de Recherches Chimiques du Ministère de l'Agriculture de Tervuren, Belgique.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude du mécanisme de la transposition de Favorsky en présence de phénol deutéré.* Note (*) de Mme **Marianne Mayer**, présentée par M. Marcel Delépine.

La déshalogénation par le phénate de sodium de la (chloro-1-cyclohexyl) méthylcétone (I) en présence de phénol deutéré, arrêtée au quart et au mi-temps de la réaction, permet de récupérer la cétone (I) partiellement deutérée. Ces résultats, interprétés en fonction du mécanisme cyclopropanique de la transposition de Favorsky, permettent de conclure que la vitesse de formation de la cyclopropanone intermédiaire intervient dans la vitesse globale de la réaction.

Nous avons montré antérieurement (1) que le phénate de sodium, réactif nucléophile faiblement basique, peut provoquer, par action sur les cétones α-chlorées comportant un hydrogène en α′ du carbonyle, la transposition de Favorsky, tout comme les réactifs fortement basiques.

Nous avons admis que cette réaction s'effectue par le mécanisme cyclopropanique, celui-ci étant plus rapide que les autres mécanismes de cette transposition (2), (3). Le mécanisme cyclopropanique peut être schématisé comme suit :

(*a*) $>\overset{(\alpha)}{C}(Cl)-CO-\overset{(\alpha')}{CH}< + B^- \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} >C(Cl)-CO-\bar{C}< + BH$

(*b*) $>C(Cl)-CO-C< \xrightarrow{k_3} >C\text{—}C<$ (cycle : $C{=}O$ pontant les deux carbones)

(*c*) $>C\text{—}C<$ (cycle : $C{=}O$) $+ BH \xrightarrow{(2\ \text{stades})} >CH-C(<)-COB$

Il a été constaté antérieurement (4) que certaines cétones α-chlorées qui sont connues comme pouvant être facilement énolisables en milieu basique ne donnent cependant pas lieu à la transposition de Favorsky sous l'action du phénate de sodium. Cette constatation, jointe au fait qu'un excès de phénol ralentit la réaction de transposition (1), nous a porté à croire que la vitesse de formation de la cyclopropanone (stade *b*) à partir du carbanion était sinon plus petite du moins du même ordre de grandeur que la vitesse de la réaction inverse de l'énolisation ($k_3 \leq k_2$).

Afin de vérifier le bien fondé de cette hypothèse, nous avons effectué la déshalogénation de la (chloro-1-cyclohexyl)-méthyl cétone (I) en présence de phénol deutéré. Si notre supposition est exacte et si l'on opère de façon à arrêter la déshalogénation avant la fin de la réaction, la cétone (I) récupérée devra contenir du deutérium.

Les conditions réactionnelles que nous avons adoptées consistent à faire agir le phénate de sodium (1,5 mol) sur la cétone α-chlorée (I) (1 mol) dans le dioxane anhydre en présence de phénol deutéré (1,1 mol). Dans ces conditions, la déshalogénation de la cétone (I) conduit à un mélange d'ester phénylé de transposition (II) et d'α-phénoxycétone (III) résultant d'une substitution, avec prédominance d'ester (II). Il se forme également la cétone (IV) résultant d'une réaction d'élimination

(IV) cyclohexényl—$CO-CH_3$ ← (I) 1-chloro-1-($CO-CH_3$)-cyclohexane

→ (II) 1-($COOC_6H_5$)-1-(CH_3)-cyclohexane + (III) 1-($CO-CH_3$)-1-(OC_6H_5)-cyclohexane

En arrêtant la déshalogénation au quart et au mi-temps de la réaction, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau ci-dessous :

Temps de réaction.	% de déshalogénation.	$\frac{D}{D+H}\times 100$ du produit (*).	Nombre de D contenus dans 100 mol de produit.	% de cétone (IV).
7 h 30 mn	27,6	4,20	54,6	4,0
	27,3	4,29	55,8	3,7
16 h	42,6	4,42	57,5	6,1
	44,2	4,53	58,9	9,2

(*) Les analyses de deutérium ont été effectuées par M. J. Nemeth de l'Université d'Urbana, Illinois.

Ces résultats montrent que la cétone α-chlorée (I) récupérée contient une proportion notable de deutérium.

En raison des points d'ébullition très voisins des cétones (I) et (IV), les analyses de deutérium ont été effectuées sur le mélange cétone (I) + cétone (IV). Cette cétone éthylénique (préparée par ailleurs), mise à réagir avec du phénate de sodium et du phénol deutéré (pendant 7 h 30 mn) se deutère dans les mêmes proportions que la cétone (I) (55,4 D pour 100 mol de cétone). Mais, étant donné la faible quantité de cétone éthylénique formée (*voir* tableau ci-dessus,) la possibilité que le deutérium de celle-ci soit responsable du total du deutérium du mélange doit être écartée.

On peut donc conclure que notre hypothèse, du moins dans le cas de la (chloro-1-cyclohexyl)-méthylcétone, est justifiée. En d'autres termes, la vitesse de formation de la cyclopropanone à partir du carbanion (stade *b*) intervient dans la vitesse globale de la transposition de Favorsky. Ce résultat est en parfait accord avec l'explication adoptée concernant, d'une part, l'absence de transposition dans le cas de certaines cétones facilement énolisables et, d'autre part, le ralentissement de la réaction par addition d'un excès de phénol.

Partie expérimentale. — 1. *Préparation du phénol deutéré* (sous atmosphère d'azote). — 0,1 mol de phénol sec, dissous dans 35 ml de dioxane

anhydre, est additionnée de 0,1 atome de sodium. Lorsque le sodium a fini de réagir, le dioxane est éliminé sous pression réduite. On ajoute au résidu 50 ml de benzène anhydre puis 8 ml de D_2O (99,7 %). Après la fin de la réaction, on fait passer un courant de gaz carbonique sec. On laisse décanter le carbonate de sodium formé. Le benzène est éliminé sous pression réduite et le phénol deutéré distillé. $\acute{E}_{18}$ 79°, Rdt 96 % (87 à 95 atomes de D pour 100 mol de phénol).

2. *Action du phénate de sodium sur la (chloro-1-cyclohexyl)-méthylcétone en présence de phénol deutéré.* — 0,03 mol de phénol sec, dissous dans 30 ml de dioxane anhydre, est additionnée de 0,03 atome de sodium. Au phénate de sodium ainsi préparé on ajoute une solution dioxanique de phénol deutéré (0,022 mol) et 0,02 mol de (chloro-1-cyclohexyl)-méthylcétone [préparé selon la méthode de Stork, Worall et Pappas ([5])]. Le mélange réactionnel est chauffé à 50° pendant un temps déterminé (*voir* tableau ci-dessus). La réaction est arrêtée par addition d'eau glacée. Les produits de la réaction sont épuisés à l'éther. La solution éthérée est lavée à la soude à 5 %, puis à l'eau jusqu'à neutralité. Après élimination de l'éther, le mélange cétone α-chlorée + cétone α, β-éthylénique est séparé par distillation ($\acute{E}_{23}$ 93-97°) du mélange phénylester + α-phénoxycétone ($\acute{E}_{23}$ 156-160°).

Il est à noter qu'aussi bien le spectre infrarouge de la cétone α-chlorée que celui de la cétone α, β-éthylénique ne présentent pas de bande ν (C — D) ni dans la région 2 200-2 400 cm^{-1} ni dans la région 1100-1300 cm^{-1} (Infracord; prisme NaCl).

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) M. Kopp-Mayer, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1115.
([2]) R. B. Loftfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 632.
([3]) B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1363.
([4]) M. Mayer, *Thèse*, Paris, 1959.
([5]) G. Stork, W. S. Worrall et J. J. Pappas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4315.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles remarques sur la réaction entre le benzoylméthylènetriphénylphosphorane et le bromure de phénacyle.* Note (*) de Mme **Helena Strzelecka**, M. **Michel Simalty-Siemiatycki**, et M. **Charles Prévost**, présentée par M. Marcel Délépine.

L'addition à un milieu réactionnel constitué de benzoylméthylènetriphénylphosphorane et de bromure de phénacyle, de dibenzoyléthylène-cis n'augmente pas le rendement en tribenzoylcyclopropane. La dicétone éthylénique cis possédant des propriétés carbénophiles est isomérisée par le bromure de triphénylphénacylphosphonium formé au cours de la réaction, en dicétone trans ne possédant plus ces propriétés.

Nous avons déjà montré [1] que le benzoylméthylènetriphénylphosphorane (I) [2] agissant probablement sous sa forme bétaïnique dans des solvants non polaires, donne lieu avec le bromure de phénacyle à la formation du carbène phénacylidène (III)

$$\underset{(I)}{\varphi_3\overset{+}{P}-CH=\overset{\overset{O^{\ominus}}{|}}{C}-\varphi} + \varphi-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2Br \rightarrow \underset{(II)}{\left[\varphi_3\overset{+}{P}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\varphi\right]^+} Br^- + \underset{(III)}{\varphi-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\ddot{C}H}$$

qui, par la suite, se transforme en dibenzoyléthylène-trans (F 111-113°) et en tribenzoylcyclopropane (F 220°) défini par C. Paal et H. Schulze [3] comme l'isomère-cis. Récemment J. N. Shoolery [4] a pu corriger cette formule grâce au spectre de résonance magnétique nucléaire, caractérisant le produit comme l'isomère-trans [5].

H
C=O
φ
φ
C=O
H
H
C=O
φ

N'ayant pas eu connaissance du travail de Shoolery, nous avons considéré dans notre précédente Note [1] le tribenzoylcyclopropane (F 220°) comme l'isomère-cis.

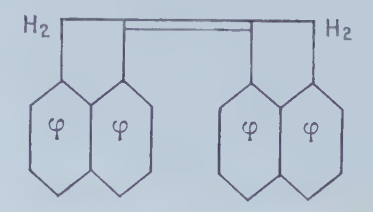
Nous avions déduit de cette structure inexacte que c'était le dibenzoyléthylène-cis, absent du mélange réactionnel, qui jouait le rôle de carbénophile pour le carbène phénacylidène. Bien qu'échafaudée sur une base erronée la conclusion s'avère juste. En effet, dans une Note récente [6] nous avons montré que c'est uniquement le dibenzoyléthylène-cis qui se comporte comme carbénophile, donnant, avec le carbène phénacylidène (III) provenant de la décomposition thermique du benzoyldiazo-

méthane, le tribenzoylcyclopropane en question, la dicétone-trans étant inerte dans les mêmes conditions. Il est d'ailleurs évident que le tribenzoylcyclopropane-trans peut prendre naissance à partir du dibenzoyléthylène-cis ceci d'une façon stéréospécifique et peut-être même exclusive. Nous avons obtenu le tribenzoylcyclopropane-trans par trois voies différentes : 1° par la méthode de Paal et Schulze (action de sodium sur l'iodure de phénacyle); 2° selon Grundmann ([7]), décomposition du benzoyldiazométhane; 3° selon notre méthode ([1]); et nous n'avons retrouvé en aucun cas, le produit fondant à 292°, décrit par Paal et Schulze, comme tribenzoylcyclopropane-trans.

Il était logique de supposer que l'action du benzoylméthylène triphénylphosphorane (I) sur le bromure de phénacyle, conduite en présence de dibenzoyléthylène-cis, devait accroître le rendement en tribenzoylcyclopropane, phénomène déjà observé par nous au cours de la décomposition thermique du benzoyldiazométhane.

En réalité, il n'en est rien. Le rendement en produit cyclopropanique reste invariablement de l'ordre de 7 % mais la totalité du dibenzoyléthylène-cis est convertie en son isomère-trans alors inactif quels que soient la température de la réaction (20-100°) et le solvant (benzène-dioxane). Nous avons donc cherché à mettre en évidence le facteur responsable de cette isomérisation. Nous avons traité le dibenzoyléthylène-cis séparément par tous les composants du mélange réactionnel à savoir; les solvants, la phosphobétaïne (I), le bromure de phénacyle, l'oxyde de la triphénylphosphine dont la présence, en faible quantité (probablement provenant de la réaction de Wittig) a pu être mise en évidence, et enfin le bromure de triphénylphénacylphosphonium (II). Ce dernier composé est l'unique responsable de la cis-trans conversion. Cette isomérisation est d'ailleurs catalysée par d'autres bromures de phosphonium, et même dans les solvants dans lesquels ces bromures sont pratiquement insolubles (benzène.) Dans ce cas la cis-trans conversion est seulement plus lente mais demeure irréversible.

L'utilisation d'un accepteur de cétocarbènes à double liaison-cis inconvertible tel que l'acénaphthylène ([6]) a été aussi vouée à l'échec. Si l'on opère en présence de ce carbure, dans les solvants habituels, il demeure inchangé et ne perturbe guère la marche de la réaction. Si, par contre, il est utilisé comme solvant à 115-120° il se transforme avec un rendement de 20 % en un carbure jaune fondant à 273° que nous avons pu identifier avec le biacènenaphthylidène :



obtenu par Dziewonski et ses collaborateurs en faisant agir l'acide chlorhydrique sur l'acénaphthylène dans l'acide acétique [8]. A côté du biacénaphthylidène nous avons trouvé des polyacènes fondant au-dessus de 300°.

Ceci nous laisse peu d'espoir d'utiliser la méthode pour la synthèse, avec un bon rendement, de composés cyclopropaniques car le bromure de phosphonium dont l'importance croît au cours de la réaction, isomérise le carbénophile formé ou additionné au milieu, le rendant inerte.

Le mécanisme de cette cis-trans conversion catalytique et le champ de son application feront l'objet de nouvelles études.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) M. Siemiatycki et H. Strzelecka, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3489.

(2) F. Ramirez et S. Derschowitz, *J. org. Chem.*, 22, 1957, p. 41.

(3) C. Paal et H. Schulze, *Ber. der deutsch Chem. ges.*, 36, 1903, p. 2429.

(4) J. N. Shoolery, *Svensk Kemisk Tidskrift*, 69, 1957, p. 192.

(5) L'identification de notre produit a été effectuée bénévolement par J. N. Shoolery.

(6) H. Strzelecka et M. Simalty-Siemiatycki, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3821.

(7) C. Grundmann, *Ann. Chem.*, 536, 1960, p. 3489.

(8) J. Dolinski et K. Dziewonski, *Ber. der deutsch Chem. ges.*, 48, 1915, p. 1917; K. Dziewonski et T. Litynski, *Ber.*, 58, 1925, p. 2539.

(*Laboratoire de Chimie organique, I, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la déshydrogénation par les radicaux libres de certains terpènes azulénogènes.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Morizur** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note, les auteurs ont utilisé les radicaux libres produits à partir de disulfures aromatiques, comme agents déshydrogénants de certains terpènes azulénogènes; en particulier de l'aromadendrène, du guaïol et de l'α-gurjunène.

Dans une Note précédente [1] les auteurs ont étudié la déshydrogénation de quelques sesquiterpènes par le disulfure de phényle.

Le mécanisme de cette réaction peut s'expliquer de la manière suivante [2] :

$$\mathrm{Ar{-}S{-}S{-}Ar} \xrightarrow{Q} 2\,\mathrm{Ar}S.$$

En présence d'un donneur d'hydrogène le radical libre thiyl se réduit en thiol correspondant.

Nous avons utilisé comme agents de déshydrogénation les disulfures suivants :

le disulfure de paratolyle;

le 2.4-2'.4'-tétraméthyle-disulfure de phényle;

le 2.2'-diéthyle-disulfure de phényle.

Nous avons préparé ces disulfures de la façon suivante : d'abord préparation du thiol, puis oxydation de ce dernier en disulfure.

L'amine de départ : (paratoluidine, métaxylidine asymétrique, et orthoéthyle-aniline) est diazotée en suivant la méthode habituelle; puis le sel de diazonium est condensé sur le xanthogénate de potassium, on hydrolyse ensuite à la potasse alcoolique, et, après neutralisation à l'acide sulfurique, on sépare le thiol par extraction à l'éther.

Après élimination de l'éther on procède à une distillation fractionnée sous vide.

Nous avons ainsi obtenu :

Le parathiocrésol. Point d'ébullition, lit. : $É_{10,5}$ 71-72°C, trouvé : $É_{15}$ 77-78°C. Point de fusion, lit. : 42-43°C, trouvé F 43°C.

Analyse : C_7H_8S, calculé %, C 67,74; H 6,45; S 25,80; trouvé %, C 67,63; H 6,44; S 25,82.

Le 2.4-diméthyle-thiophénol. Point d'ébullition, lit. : $É_{760}$ 207-208°C, trouvé $É_{13}$ 90-91°C.

Analyse : $C_8H_{10}S$, calculé %, C 69,49; H 7,24; S 23,26; trouvé %, C 69,39; H 7,23; S 23,19.

L'orthoéthyle-thiophénol. Point d'ébullition : $É_{13}$ 92-93°C.

Analyse : $C_8H_{10}S$, calculé %, C 69,49; H 7,24; S 23,26; trouvé %, C 69,44; H 7,22; S 23,18.

Pour passer au disulfure, il suffit d'oxyder le thiol en solution dans le tétrachlorure de carbone par le brome ([3]). On élimine le solvant, on distille et on rectifie sous vide, sauf pour le cas du disulfure de paratolyle, qui est séparé et purifié par cristallisation dans l'alcool.

Nous avons ainsi obtenu :

Le disulfure de paratolyle. Point de fusion, lit. : F 46-48°C, trouvé : F 48-49°C.

Analyse : $C_{14}H_{14}S_2$, calculé %, C 68,29; H 5,69; S 26,01; trouvé %, C 68,14; H 5,68; S 25,92.

Le 2.4-2'.4'-tétraméthyle-disulfure de phényle. Point d'ébullition : $É_{3,5}$ 170-172°C.

Analyse : $C_{16}H_{18}S_2$, calculé %, C 70,07; H 6,57; S 23,35; trouvé %, C 69,92; H 6,54; S 23,53.

Le 2.2'-diéthyle-disulfure de phényle. Point d'ébullition : $É_2$ 147-149°C.

Analyse : $C_{16}H_{18}S_2$, calculé %, C 70,07; H 6,57; S 23,35; trouvé %, C 69,94; H 6,55; S 23,54.

La méthode générale de déshydrogénation est la suivante : le mélange en proportions équimoléculaires de disulfure et de sesquiterpène est porté à 250-280°C pendant 8 à 12 h. Après élimination par distillation fractionnée sous vide du thiol formé au cours de la réaction de déshydrogénation; le mélange restant composé de : disulfure qui n'a pas été décomposé, de sesquiterpène non déshydrogéné, et, d'azulène formé est mis en solution dans du toluène anhydre.

On réduit le disulfure en mercaptide de sodium, en faisant réagir la solution toluénique sur du sodium divisé dans du toluène anhydre; puis on porte au reflux pendant 3 h.

(Le disulfure est réduit, afin d'éviter la formation d'un mélange azéotropique complexe au cours de la distillation.)

Le mercaptide de sodium est séparé par essorage, le toluène est éliminé par distillation; le résidu est ensuite soumis à une distillation fractionnée suivie d'une rectification sous vide.

Les rendements en S-guaïzulène sont en général faibles.

Dans ces conditions nous avons déshydrogéné : l'aromadendrène, l'α-gurjunène, et le guaïol.

Le S-guaïazulène est caractérisé par un spectre ultraviolet dans le cyclohexane.

Lit ([4]) : 367, 349, 336, 305, 289, 284 et 245 mμ;

Trouvé : 367, 350, 336, 304, 289, 284 et 244,5 mμ.

Nous avons utilisé une deuxième méthode pour produire des radicaux libres; sous l'influence de rayons ultraviolets, les disulfures se décomposent photochimiquement de la façon suivante ([5]) :

$$\text{Ar—S—S—Ar} \xrightarrow{h\mu} 2\,\text{ArS—}.$$

En présence d'un donneur d'hydrogène le radical thiyl se réduit en thiol correspondant.

Le mode opératoire employé est le suivant :

Le mélange en quantités équimoléculaires de sesquiterpène et de disulfure est mis en solution dans du toluène anhydre, puis est soumis pendant 80 h environ à l'irradiation, d'une source de lumière ultraviolette, à la température d'ébullition de la solution. A la fin de cette opération, le toluène est éliminé par distillation, et l'on sépare l'azulène formé au cours de cette réaction photochimique, en suivant les indications précédemment décrites.

Nous avons ainsi déshydrogéné en S-guaïazulène : l'α-gurjunène, le guaïol, et, l'aromadendrène en utilisant successivement les disulfures suivants :

le disulfure de phényle (1);

le disulfure de paratolyle;

le 2.4-2'.4'-tétraméthyle-disulfure de phényle.

Les rendements en thiols et en azulènes sont plus faibles que ceux que nous avons observés, en utilisant la méthode de production de radicaux libres par voie thermique.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) J.-P. Morizur et R. Pallaud, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2043.

(2) A. Schönberg, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 889.

(3) Van Hove, *Acad. Roy. Belgique*, 13, 1927, p. 206.

(4) B. Susz, Y. Naves et C. Collaud, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 1375.

(5) Y. S. Chaafsma, A. F. Bickel et E. C. Kooyman, *Tetrahedron*, 10, juillet 1960, p. 76.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,*
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de la réaction entre le dialdéhyde malonique et l'acide thiobarbiturique aux hétérosides à désoxyoses.* Note (*) de MM. **Pierre Mesnard** et **Guy Devaux**, transmise par M. René Fabre.

L'acide thio-2 barbiturique se condense avec le dialdéhyde malonique issu de l'oxydation periodique des désoxyoses. La réaction colorée est applicable aux hétérosides à digitoxose, tandis que les désoxy-2 méthoxy-3 méthyl-5 pentoses ne la donnent pas.

L'oxydation periodique des désoxy-2 oses conduit au dialdéhyde malonique ou propanedial-1.3, capable de réagir avec l'acide thio-2 barbiturique, dont les hydrogènes en 5 sont extrêmement mobiles par suite du voisinage des deux carbonyles, pour donner un composé fortement coloré en rouge ($\lambda_{max} = 530\text{-}532\ m\mu$).

OHC—CH$_2$—CHO
Dialdéhyde malonique.

(Formule : cycle O=C(4)–C(5)H$_2$–C(6)=O–N(1)H–C(2)=S–N(3)H)
Acide thio-2 barbiturique.

Waravdekar et Saslaw ([2]) ont appliqué cette réaction au dosage du désoxyribose et de différents désoxyoses. Nous nous sommes proposé de l'étendre aux hétérosides de quelques désoxyoses, doués d'une activité cardiotonique et utilisés de ce fait en thérapeutique, recherchant plus particulièrement l'influence possible des substituants de la chaîne glucidique, en vue d'en tirer éventuellement des conséquences analytiques.

Composés étudiés. — Nous avons étudié :

1° Le digitoxose et les hétérosides qui le renferment : digitoxoside (digitaline Nativelle), digoxoside, acétyldigitoxoside, lanata-hétéroside C. Dans tous les cas la copule glucidique est constituée par trois digitoxoses, dont l'un, celui qui se trouve en bout de chaîne, est acétylé sur l'une des fonctions alcool pour les deux derniers hétérosides.

2° Le cymarose et le K-strophantoside, dont il constitue la partie sucrée, ainsi que la nériifolioside et le thévétoside, contenant respectivement l'oléandrose et le thévétose, isomères du cymarose.

$$\overset{1}{\mathrm{OHC}}-\overset{2}{\mathrm{C}}\mathrm{H_2}-\overset{3}{\mathrm{C}}\mathrm{H\,OH}-\overset{4}{\mathrm{C}}\mathrm{H\,OH}-\overset{5}{\mathrm{C}}\mathrm{H\,OH}-\mathrm{CH_3}$$

Digitoxose (désoxy-2 méthyl-5 pentose).

$$\overset{1}{\mathrm{OHC}}-\overset{2}{\mathrm{C}}\mathrm{H_2}-\overset{3}{\mathrm{C}}\mathrm{H\,(OCH_3)}-\overset{4}{\mathrm{C}}\mathrm{H\,OH}-\overset{5}{\mathrm{C}}\mathrm{H\,OH}-\mathrm{CH_3}$$

Cymarose (désoxy-2 méthoxy-3 méthyl-5 pentose).

Technique de la réaction. — Nous avons adopté les conditions opératoires de Waravdekar et Saslaw ([2]), en les modifiant légèrement : pour remédier au trouble observé parfois au cours du chauffage, rendant impossible toute

détermination spectrophotométrique, il est nécessaire d'ajouter de l'acétone. Nous avons constaté de plus l'obligation d'opérer en milieu hydroalcoolique de composition constante; pour une même quantité de digitoxoside et toutes choses égales d'ailleurs, la densité optique double lorsque le titre alcoolique passe de 80 à 15°.

Voici comment il convient d'opérer : 3,5 ml d'une solution contenant moins de 20 µg d'hétéroside sont traités par 0,5 ml d'acide periodique 0,025 N dans H_2SO_4 0,1 N. Au bout d'un temps variable suivant les essais, l'oxydation est arrêtée par addition d'une solution d'arsénite de sodium à 2 % dans HCl 0,5 N. 2 ml du mélange sont additionnés de 2 ml d'une solution aqueuse d'acide thiobarbiturique à 0,6 % ajustée à pH 2. Après chauffage de 20 mn au bain-marie bouillant, on refroidit, complète à 5 ml avec de l'acétone et lit à 532 mµ sous une épaisseur de 1 cm; un essai à blanc est effectué dans les mêmes conditions avec 2 ml d'eau distillée.

Résultats. — 1° *Digitoxose et hétérosides à digitoxose.* — L'oxydation du digitoxose est très rapide; elle est totale au bout de 10 mn à la température ordinaire. L'intensité de la teinte reste inchangée après 20 h (nous ne sommes pas allés au-delà, le dialdéhyde malonique risquant être lui-même oxydé) [1].

La libération de dialdéhyde malonique par oxydation periodique du digitoxoside est progressive et relativement lente. Nous n'avons jamais obtenu une intensité de teinte correspondant aux trois molécules de digitoxose.

2° *Hétérosides initiaux de la digitale laineuse.* — Il s'agit d'hétérosides acétylés sur la molécule terminale de digitoxose. Une oxydation de courte durée (10 mn) ne conduit à aucune coloration. La réaction devient positive après hydrolyse alcaline de l'hétéroside ou après 20 h de contact avec l'acide periodique.

Nous pouvons admettre en conséquence :

a. que le groupe acétyle est fixé sur le carbone 3 du digitoxose;

b. que l'acide periodique oxyde d'abord la molécule de digitoxose terminale, puis, successivement, les molécules libérées par hydrolyse du triholoside lié à l'aglucone.

La formation du dialdéhyde malonique à partir du digitoxose nécessite en effet la liberté de la fonction pseudo-aldéhyde et de la fonction alcool secondaire en 3 du digitoxose. La présence d'un groupe acétyle protège la molécule contre l'oxydation.

3° *Cymarose et ses isomères et hétérosides correspondants.* — Le cymarose, le K-strophantoside, le nériifolioside et le thevétoside ne donnent qu'une très faible coloration, même après oxydation de 20 h. Il semble logique de l'attribuer à des impuretés et de considérer que le blocage de l'hydroxyle en 3 par le groupe méthyle s'oppose à la réaction.

Conclusion. — La réaction de condensation entre le dialdéhyde malonique et l'acide thio-2 barbiturique permet de caractériser le digitoxose

et ses hétérosides et de les différencier du cymarose, de ses isomères et de leurs hétérosides, pour lesquels elle est négative. Elle présente donc un avantage sur les réactions classiques des hétérosides cardiotoniques, positives quel que soit le désoxyose.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) P. Fleury, J. Courtois, W. C. Hamman et L. Le Dizet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 22, 1955, p. 1290 et 1307.

(2) S. Waravdekar et L. D. Saslaw, *Bioch. Biophys. Acta*, 24, 1957, p. 41; *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 1945.

(Laboratoire de Chimie,
Faculté de Médecine et de Pharmacie, Bordeaux.)

MINÉRALOGIE. — *Essai de datage de minéraux d'uranium de formation récente par autoradiographie.* Note (*) de M. **Francis Chantret**, présentée par M. Jean Wyart.

Étude de la fonction $k = f(t)$, rapport de la teneur en uranium apparente obtenue par autoradiographie, à celle, réelle, obtenue par voie chimique.

Le principe de ce datage consiste à comparer la concentration en uranium apparente C'_u obtenue par autoradiographie à celle C_u, réelle, obtenue par voie chimique. On détermine ainsi une fonction

$$k = \frac{C'_u(t)}{C_u} = f(t) \leqq 1.$$

On suppose que la formation du minéral s'est accomplie en un temps très court, négligeable, et à partir des seuls éléments U I, U II et Ac U.

On sait que le groupe U I → U X_1 → U X_2 → U II se remet rapidement en équilibre, alors que l'accumulation du groupe ionium → Ra → Ru →..., est très lente. De même, l'accumulation du groupe protactinium → Ac → Ra A →..., est assez lente [1].

Construisons sur un même graphique les courbes d'activité croissante de l'ionium, du radium et du protactinium.

Au temps t, on définit ainsi :

x, activité de l'ionium avec $0 \leqq x \leqq 1$
y, » du radium » $0 \leqq y \leqq 1$ } $y < x$;
z, » du protactinium » $0 \leqq z \leqq 1$.

En première approximation, on a :

$$k = \frac{2 + x + 5y}{8} + \frac{4}{100}\left(\frac{1 + 6z}{7}\right).$$

Mais les particules α, d'énergie différente suivant l'élément, ont des parcours différents dans l'émulsion nucléaire, ce dont il faut tenir compte. Calculons alors le nombre N de particules α émises par centimètre carré et par seconde; il vient [2]

$$N = AC_u[5,22 + 2,82\,x + 20,89\,y + 0,04\,(2,66 + 27,84\,z)],$$

où A est une constante pour un minéral donné.

Mais si l'on applique la formule établie pour l'équilibre, on a

$$N = AC'_u \cdot 30,15.$$

Or, par définition $k = C'_u/C_u$, d'où

$$k = \frac{5,22 + 2,82\,x + 20,89\,y + 0,04\,(2,66 + 27,84\,z)}{30,15}.$$

On peut alors construire la courbe $k = f(t)$ dont le tableau suivant donne quelques points

t (10[4] ans)...	0.	2.	4.	6.	10.	17.	25.	35.	50.
k........	0,177	0,294	0,415	0,506	0,651	0,812	0,926	0,957	0,988

On voit que la précision reste bonne jusqu'à 250 000 ans. Cette méthode s'applique surtout aux minéraux supergènes, généralement récents. L'échantillon est réduit en poudre très fine; deux pastilles d'un diamètre de 5 mm sont réalisées à l'aide d'une presse donnant 500 kg/cm², l'une est le minéral pur, l'autre son mélange avec 50 % de silice, ceci pour la détermination du coefficient d'absorption du minéral dans les mêmes conditions d'expérience ([3]). Si l'on attend 30 jours après leur fabrication pour mettre ces pastilles à la pose, le radon, en partie déplacé au broyage, se remet pratiquement en équilibre avec le radium.

L'émulsion employée est du type Ilford C_2, 50 μ. On détermine un temps de pose de façon à pouvoir compter plusieurs milliers de trajectoires.

Une série de minéraux est actuellement à l'étude. Un de ces échantillons (autunite Mur central — Bois Noirs) a donné un âge de 34 000 ± 3 000 ans en bonne concordance avec celui obtenu par dosage radiométrique de l'ionium après séparation chimique; les conditions de gisement particulières de cet échantillon nous permettraient de maintenir nos hypothèses de départ sur sa formation.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) I. Joliot-Curie, *Les radioéléments naturels*, Paris, 1946; R. Coulomb, *Contribution à la Géochimie de l'uranium dans les granites intrusifs* (*Thèse*, Paris, 1959).

([2]) H. Yagoda, *Radioactive measurement with nuclear emulsions*, London-New-York, 1949; R. Coppens, *Étude de la radioactivité de quelques roches par l'émulsion photographique* (*Thèse*, Paris, 1949).

([3]) G. Vernois et R. Coppens, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1974.

GÉOLOGIE DE LA MÉDITERRANÉE. — *Les deux horizons miocènes dans les poudingues marins de Roquebrune (Alpes-Maritimes).* Note (*) de M. **Georges Iaworsky**, transmise par M. Jacques Bourcart.

Il y a un an j'ai publié en collaboration avec M. Curti (1960) [1] la première liste de la faune des poudingues de Roquebrune. La présence des espèces miocènes des pectinidés *Chlamys gentoni* Font, *Chlamys submalvinæ* Blanck, *Chlamys nodosiformis* (de Serres) Pusch. m'ont obligé de poser la question si l'attribution de ces poudingues au Pliocène supérieur (P′, carte géologique, feuille de Nice) était correcte et s'ils n'étaient en réalité d'âge miocène.

La découverte dans cette formation détritique de coquilles ou de fragment suffisamment bien conservés pour permettre une détermination spécifique de :

1. *Chlamys albina* v. Tepp, valve droite;

2. *Chlamys ziziniæ* Blanck, *variété Joleaudi* Chât., un sommet de valve gauche;

3. *Chlamys malvinæ* Dubois, une valve;

4. *Macrochlamys regularior* Sacco, une variété de *Chlamys Holgeri* Gein., une valve gauche bien conservée;

5. *Chlamys calaritana* Men., un fragment (détermination D. Mongin);

6. *Ostrea digitalina du Bois*, un fragment (détermination G. Lecointre) a levé le doute et confirmé l'âge miocène de ces poudingues. La conservation en bon état de coquilles aussi fragiles que celles de *Chlamys Gentoni* de *Chlamys scabrella* Lam. de *Chlamys bollenensis* Mayer-Eymar (ces deux dernières miocènes et pliocènes) et l'absence d'espèces purement pliocènes permettent de rejeter l'hypothèse d'un remaniement au Pliocène d'une formation antérieure.

D'autre part, la présence au point le plus haut du conglomérat, à l'altitude de 480 m au champ de tir de la Coupière, de fragments de nombreux pectinidés, d'un sommet de *Spondylus crassicostatus* Lmk. et de foraminifères [2] rejette l'hypothèse de leur formation même partiellement deltaïque.

Si la présence de gros blocs de calcaires jurassiques non roulés à la base du conglomérat, moulés par lui, visibles le long de la coupe de la Coupière [3] atteste le voisinage immédiat des falaises; les galets roulés dont la nature pétrographique a été étudiée par J. Bourcart (1960) [4] et où abondent les roches métamorphiques (serpentine plus rare) et quartz de filon ont dû être apportés de loin par des courants marins très forts.

Je crois qu'il faut distinguer dans ce conglomérat deux horizons d'âge différent : 1° supérieur, la grande masse de conglomérat faite de galets de toute taille à passées sableuses (pendage Nord-Est - Sud-Est de 15 à 20°) qui contient la faune ci-dessus indiquée, puissant de plus de 100 m,

dans le vallon de Romengao et 2° inférieur, grès massif, épais, visible sur une vingtaine de mètres et qui descend sous le niveau de la mer, aux minces lits quasi horizontaux de galets, de même nature que ceux du poudingue mais plus petits, de coquilles d'*Ostrea*, de pectinidés, etc. Le contact de deux formations en légère discordance est visible à Cabbé à 1 à 2 m au-dessus du niveau de la mer.

Dans un lambeau de ces grès à l'Est de la pointe de la Vieille, au bord de la mer, au-dessous de l'entrée du nouveau tunnel de la S. N. C. F. j'ai recueilli des fragments de *Chlamys præscabriuscula* Font (détermination G. Demarcq) et de *Chlamys Tournali* de Serres. Leur âge donc doit être reculé à la fin du Burdigalien, début d'Helvétien.

Les travaux dans ce tunnel ont montré au-dessus de ces grès, des grès marneux et des marnes analogues à ceux de faciès Schlier de l'Helvétien à Vence. M. Feugueur y a recueilli *Chlamys Albina* v. Tepp. et dans la carote d'un sondage qui a traversé ces formations il a recueilli une riche microfaune miocène déterminée par Mme Le Calvez (1961) [5].

Suivant de près les travaux du creusement du tunnel j'ai vu des marnes noires albiennes redressées chevauchant les grès et marnes helvétiennes restées quasi horizontales, et par-dessus des conglomérats de même faciès que ceux de Roquebrune avec des gros blocs du Jurassique non roulés à leur base, comme nous l'avons vu à la Coupière, et qui doivent leur être assimilés. Remarquons que cet horizon supérieur contient des galets en grès à lit d'*Ostrea* de l'horizon inférieur. Vu leur position stratigraphique et la présence de différentes variétés de *Chlamys latissima* Brocchi, ils doivent appartenir à l'étage supérieur du Vindobonien du stade régressif de la mer miocène (Tortonien ?) et c'est la deuxième phase d'orogenèse alpine au Pontien qui les a redressés à 60° et plus, à la Coupière.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) G. Iaworsky et M. Curti, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 399; G. Iaworsky, *C. R. Somm. Soc. géol. Fr.*, 1959, p. 213.

(2) Déterminés par Mme Le Calvez : Formes pélagiques : *Globigerina bulloides* d'Orb., *Globigerinoides trilobus* Reuss; *Globigerinoides conglobatus* Brady; *Orbulina bilobata* d'Orb.; *Globorotalia mayeri* Cush. et Ell. Formes benthiques : *Elphidium crispum* (Lin.); *Cibicides pseudoungerianus* Cush.; *Cibicides advenum* (d'Orb.).

(3) La coupe dressée par G. Iaworsky publiée par J. Bourcart *in* J. Bourcart, *C. R. Somm. géol. Fr.*, 1960, p. 201.

(4) *Ibid.*, p. 200-202.

(5) Le Calvez et Feugueur, *Bull. Soc. géol. Fr.* (sous presse).

(*Musée d'Antropologie préhistorique de Monaco.*)

GÉOPHYSIQUE. — *Essai sur la constitution électrique interne de la Terre.* Note (*) de M. **Louis Cagniard**, transmise par M. André Danjon.

Des suggestions plus ou moins neuves sont présentées, qui attribuent un rôle de tout premier plan, dans la mécanique du Globe, à l'ionisation des matériaux profonds, ainsi qu'à la diffusion ionique ou moléculaire.

Les intrusions plutoniques, les éruptions ou extrusions volcaniques n'ont jamais cessé d'introduire dans l'Écorce de nouveaux matériaux provenant du Manteau sous-jacent. Ne serait-ce que pour cette raison, il est bien difficile de demeurer fidèle à la vieille conception d'une Écorce sialique acide et d'un Manteau simique ultra-basique que séparerait une surface de discontinuité *chimique*, identifiée à la discontinuité de Mohorovičić. On se ralliera volontiers aux géophysiciens pour qui la discontinuité n'est pas chimique, mais *physique*. Il s'agirait d'un « changement d'état » caractérisé par une disparition rapide, mais progressive, des structures cristallines. Une différenciation chimique peut d'ailleurs, comme on verra, intervenir subsidiairement. A des profondeurs suffisantes, le Manteau présente l'aspect vitreux. Il est rigide, au sens vulgaire du mot. Il peut rompre, comme en témoignent les foyers sismiques siégeant à plusieurs centaines de kilomètres. La rigidité n'est pourtant pas absolue; elle est tempérée par la plasticité, par cette plasticité qui déjà dans l'Écorce permet le plissement des couches géologiques.

Il est bien connu, d'autre part, que les théories géophysiques de la pesanteur à la surface du Globe exigent absolument la « fluidité séculaire ». On se plaît à comparer cette fluidité séculaire à celle de brais ou de cires. Cependant, le *mécanisme* même de ce fluage diffère radicalement dans les deux cas. Le fluage du brai ou de la cire s'apparente à un écoulement hypervisqueux, celui des matériaux internes à une électrolyse. Nulle part dans le Globe, ne sauraient circuler de véritables courants de convection.

Cette matière vitreuse qui forme le Manteau est ionisée, de plus en plus intensément à mesure qu'avec la profondeur s'accroissent température et pression. Les ions, électrolytiques, sont identiques à ceux qu'on trouverait dans la roche si elle était fondue. Malgré l'ionisation intense, la conductibilité électrique demeure très modeste car les mobilités ioniques, dans une matière très rigide, sont faibles.

Les ions peuvent se mouvoir sous l'effet d'un champ électrique *vrai*, coulombien ou induit. Mais ils partagent aussi avec les molécules ou groupements de molécules neutres la faculté de *diffuser*. La diffusion intervient automatiquement dès qu'il n'y a pas uniformité, homogénéité, isotropie, dès qu'une constante physique quelconque présente un gradient local. Supposé qu'un seul gradient soit en cause, le sens dans lequel s'opère la diffusion est celui qui tend à réduire le gradient correspondant.

Une « tension » mécanique locale dénote une anisotropie qui tend d'elle-même, plus ou moins rapidement, à faire place à une « pression » hydrostatique. C'est individuellement et pour son propre compte que chaque constituant matériel se trouve sollicité, pas seulement par le champ électrique ni celui de pesanteur, mais aussi par les gradients de pression et de température comme par tous gradients de concentration. Il n'est pas de permanence possible si ces divers gradients ne se contrebalancent pas les uns les autres. L'équilibre hydrostatique que Clairaut exigeait n'est pas suffisant pour qu'il y ait *permanence*. Il ne suffit pas que les surfaces équipotentielles de la pesanteur soient isobares, isothermes, d'égale densité. Elles doivent se caractériser aussi par un même potentiel électrique, une même densité de charge électrique, une même composition, une même structure, une complète identité de la matière. Par contre, la stabilité d'un tel milieu ne requiert plus expressément la non-décroissance de la densité en fonction de la profondeur.

Contrairement à l'opinion courante, c'est près de la surface que *devraient* se trouver les matériaux les plus basiques. Ce n'est qu'à plus grande profondeur, disons vers 100 km au moins pour fixer les idées, que se localiserait le maximum d'acidité. Toutefois, dans l'Écorce et dans les régions supérieures du Manteau, la mobilité des constituants devient extrêmement petite, sinon nulle. Les problèmes statiques de l'Écorce et du Manteau supérieur, sur lesquels j'aurai à revenir, les problèmes de l'isostasie en particulier, sont des problèmes d'équilibres imparfaits ou de faux équilibres.

Uranium et thorium tendent à émigrer vers les profondeurs, ce qui explique accessoirement pourquoi les roches acides sont beaucoup plus radioactives que les basiques. Une faible partie seulement de l'énergie libérée par la radioactivité contribue à entretenir la déperdition de chaleur qu'on constate à la surface du Globe.

Ce serait témérité que de vaticiner à propos de la composition chimique du Manteau inférieur ou du Noyau. La transition du premier au second, à 2 900 km de profondeur, ne correspond qu'à un changement d'état physique, originellement tout au moins. Elle se marque par un accroissement discontinu de la densité et de la *rigidité*, dû à l'affaissement des édifices moléculaires. Des électrons deviennent libres et la conductibilité électrique se trouve alors comparable à celle d'un métal.

Ceux des électrons libérés qui sont expulsés du Noyau forment la face négative externe de la « double couche » électrique dont la présence, sur la frontière commune au Manteau et au Noyau, explique selon moi le Magnétisme terrestre et la propagation paradoxale des ondes sismiques au travers du Noyau [1]. Pour qui consent à admettre que l'état physique du Noyau diffère radicalement de celui de la matière qu'on manipule au laboratoire, il n'est pas tellement difficile d'admettre, tout compte fait, les caractères quelque peu fantastiques — au sens littéral du mot — qu'il

a bien fallu se résigner à attribuer à cette double couche pour pouvoir interpréter quantitativement les phénomènes.

Les forces électriques, quand elles ne sont pas négligeables, provoquent dans l'intercouche un excédent de pression. La pression, sensiblement la même des deux côtés de la couche, est maximale en son milieu. Or, dès que se trouvent atteintes les conditions critiques où débute l'écrasement des structures, tout nouvel accroissement de pression libère d'autres électrons, renforce la double couche, accroît dans l'intercouche pression et gradients de pression, libère encore des électrons, et ainsi de suite. De là pourrait résulter une instabilité aboutissant à cette extraordinaire couche de transition, douée d'une hyperconductibilité électrique, dont la matière serait, sous des millions d'atmosphères, dans un état fortement condensé.

La sismologie moderne amène à soupçonner l'existence d'un noyau dans le Noyau, d'une graine, comme l'appelle J. Coulomb. La Graine serait rigide et séparée du Noyau proprement dit par une mince couche de transition, extraordinairement nette à en croire H. Jeffreys. A les supposer bien confirmés, ces résultats ne manqueraient pas d'étayer les idées ici présentées.

Quoi qu'il faille penser en dernier ressort du mécanisme ayant pu engendrer la ou les deux doubles couches, il restera, entre autres, à montrer comment ce modèle du Globe, qu'on dirait volontiers « statique », permet au contraire d'expliquer facilement l'étrange et gigantesque dynamisme que manifeste cette planète.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1142 et 2053; 252, 1961, p. 148 et 1045.

(*Centre d'Études géophysiques, Garchy, Nièvre.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Rides (Ripple marks) sur les fonds océaniques et courants sous-marins.* Note (*) de M. **Nicolas Oulianoff**, transmise par M. Jacques Bourcart.

Expériences au laboratoire à l'appui, l'auteur montre que les rides sous-marines à de grandes profondeurs peuvent être produites par des chocs séismiques plutôt que par des courants.

Parmi les problèmes qui préoccupent les sédimentologistes, celui de l'existence des courants sous-marins et de leur capactié de transporter des matériaux meubles soulève un vif intérêt. En effet, les études océanographiques rendent de plus en plus évident le fait que les matériaux meubles terrigènes granulés, donc pas à l'état colloïdal, se retrouvent souvent à des distances de plusieurs centaines, voire même de milliers de kilomètres des rivages continentaux.

Cependant, la technique qui cherche à déceler l'existence des courants qui balayent les fonds océaniques et à mesurer leur vitesse étant compliquée, on ne dispose jusqu'à présent que de rares et sporadiques résultats.

Mais on commence ces derniers temps, à pratiquer couramment la photographie sous-marine en obtenant de nombreuses images provenant de très grandes profondeurs (5 000 m et même davantage). Ces photographies apportent une abondante confirmation de la présence (« présence insolite », Lombard, 1956) ([1]) de dépôts de sable sur les grands fonds océaniques, ce qui a été déjà constaté par les sondages mécaniques.

J'ai eu déjà précédemment (Oulianoff, 1958, 1959, 1960) ([2]) à ([5]) l'occasion d'exprimer mes idées au sujet de ces phénomènes, en attirant l'attention sur le rôle des séismes et des microséismes comme facteur de transport prépondérant comparé à l'activité des courants sous-marins dont la compétence est de beaucoup inférieure à celle nécessaire pour le déplacement des grains de sable fin. En effet, les résultats des mesures de vitesse de courants sous-marins qui ont été effectuées jusqu'à présent ([6]) varient entre 0 et 17 cm/s, les valeurs approximatives de 4 à 9 cm/s correspondant à la majorité des résultats obtenus. D'après les expériences et les observations sur les cours d'eau, les valeurs inférieures des vitesses capables de mouvoir les grains de sable sont : de 26 cm/s pour déclencher le déplacement des grains ayant un diamètre de 0,4 mm, de 34 cm/s pour les grains de sable dont le diamètre mesure 0,7 mm etc. [W. Bucher, 1919 ([7]); Twenhofel, 1950 ([8])]. Ainsi, les très faibles courants sur les fonds océaniques sont incapables de déplacer les matériaux granulés, même très fins.

Or, les photographies sous-marines montrent fréquemment que la surface des sédiments granulés est, en plus, marquée par l'existence des rides plusieurs fois répétées et parallèles entre elles.

Les rides (ripple marks) qu'on observe facilement sur les plages, dans

les cours d'eau ou en les reproduisant expérimentalement (Tison, 1939) [9], sont de deux espèces : à flancs symétriques ou à flancs asymétriques. Les ripple marks de la première espèce sont produits par les vagues, les cours d'eau construisant les ripple marks de la seconde espèce. L'influence des vagues diminuant avec la profondeur, on estime qu'elle est nulle sous une couche d'eau dépassant 200 m. Donc, ce facteur n'entre plus en ligne de compte dans les grandes profondeurs. Pour beaucoup d'auteurs, il ne reste à considérer alors qu'un seul facteur qui serait capable de réaliser des ripple marks, notamment les courants sous-marins.

Et cette solution, hypothétique pourtant, prend alors un aspect vraiment impératif. En examinant une photo sous-marine sur laquelle sont visibles des ripple marks, on n'hésite pas à conclure à une évidente existence, en ces lieux, du courant sous-marin (B. C. Heezen et al. 1959) [10].

L'infaillibilité d'un tel raisonnement m'a paru inacceptable. Il me semble que le dynamisme des vibrations qui affectent sans interruption la croûte terrestre doit être pris en considération comme facteur éventuel réalisant les ripple marks et, en particulier, dans les conditions du milieu où les facteurs reconnus classiques (vagues et courants) sont pratiquement incapables de produire les manifestations qu'on attend de leur part.

Pour examiner les effets de vibrations sur le matériau meuble, j'ai eu recours à l'expérimentation au laboratoire. J'ai utilisé les vibreurs de trois espèces : électrique, pneumatique et mécanique. Le matériel meuble utilisé formait deux groupes : 1° mélange à granulométrie allant de 0,5 à 7 mm et 2° sable fin homogène à grains de 0,2 mm par diamètre.

Le matériau (sable, gravier fin) placé en couches dans les bassins de diverses dimensions (le plus grand mesurant 80 × 60 × 15 cm) et toujours recouvert d'eau, avait été soumis à des vibrations. Les dispositifs employés permettaient la réalisation de certaines combinaisons imitant les effets des séismes.

Toutes les combinaisons de vibration produisaient des *froissements de la surface des « sédiments »*. Tel est déjà l'effet du dispositif placé contre le fond du récipient, réalisant le vecteur de vibration perpendiculaire à l'horizon.

Mais les champs de véritables ripple marks n'apparaissent que dès l'intervention nette de la vibration horizontale. Deux groupes sont alors à distinguer : 1° vibration horizontale et 2° vibration à vecteur incliné, ce qui revient, par la décomposition, à une réaction simultanée d'une vibration horizontale et d'une vibration verticale.

Le dosage de l'intervention de ces vecteurs est d'une importance évidente pour l'effet final. Mais, en moyenne, la différence des effets est nette :

1° Les chocs « séismiques » dirigés *horizontalement* produisent les ripple marks à *flancs asymétriques* (le résultat moyen d'une expérience s'exprime ainsi : largeur du flanc doux, 1,75 cm; du flanc raide, 1,0 cm. L'intensité des chocs fait varier la largeur des rides).

2° Les chocs « séismiques » à *vecteur incliné* par rapport au fond des « sédiments » réalisent les ripple marks à flancs symétriques.

Ainsi, les expériences démontrent que les *chocs séismiques seraient capables de produire des ripple marks à flancs symétriques, de même qu'à flancs asymétriques*. Or, on attribue, souvent d'une façon très catégorique, la réalisation des ripple marks sur les fonds océaniques à l'activité des courants sous-marins, quoique l'existence même de tels courants, capables de déplacer les sables, appartient au domaine des hypothèses fragiles n'ayant aucune preuve directe à l'appui.

Par contre, les expériences décrites plus haut reproduisent le phénomène comparable aux *chocs séismiques* de *diverses intensités* ébranlant effectivement et fréquemment la croûte terrestre, y compris les fonds marins.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) A. LOMBARD, *Géologie sédimentaire*, Paris, 1956.
(2) N. OULIANOFF, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 313.
(3) N. OULIANOFF, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2404.
(4) N. OULIANOFF, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4410.
(5) N. OULIANOFF, *Compaction, déplacement et grano-classement des sédiments* (*XXIst Session of the Intern. geol. congress.*, Copenhagen, Part X, 1960, p. 54-58).
(6) V. W. Ekman (1953); B. C. Heezen et al. (1959); K. L. Hunkins, M. Ewing, B. C. Heezen et R. J. Menzies (1960); A. S. Laughton (1959); H. W. Menard (1952); V. Romanovsky et Le Floch (1960), H. U. Sverdrup (1954); J. C. Swallow (1957); — et Hamon (1960); — et L. V. Worthington (1957).
(7) W. H. BUCHER, *Amer. J. Sc.*, 47, 1919, p. 149-210 et 241-269.
(8) W. H. TWENHOFEL, *Principles of sedimentation*, 1950, 673 pages.
(9) L. J. TISON, *Soc. Sc. Bruxelles*, Série II, 59, 1939, p. 41.
(10) B. C. HEEZEN, M. THARP et M. EWING, *Geol. Soc. Amer.*, Spec. Pap. 65, 1959.

(*Université de Lausanne, Suisse.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Classification des Dinothéridés d'Europe.* Note (*) de MM. **Frédéric-Marie Bergounioux** et **Fernand Crouzel**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les Dinothéridés constituent, parmi les Proboscidiens fossiles, un groupe très homogène qui s'est développé du Burdigalien au Pliocène inférieur. Très faciles à distinguer des Mastodontes par leur denture et surtout par la forme de leur symphyse mandibulaire, leur classification présente de sérieuses difficultés. En l'absence de squelettes complets et étant donné la rareté des crânes (il n'en existe qu'un au British Museum Natural History), ce sont les caractères odontologiques qui servent de critères de différenciation spécifique.

En 1936, H. F. Osborn opéra une première sélection systématique parmi les 15 espèces décrites ou signalées depuis la découverte du premier *Dinotherium giganteum* par Kaup en 1899 : il en réduisit le nombre à 6 qu'on peut classer suivant leurs tailles en deux groupes :

A. Petites formes : *D. bavaricum*, *D. cuvieri* et *D. hungaricum.*

B. Grandes formes : *D. giganteum*, *D. levius*, *D. gigantissimum.*

Après avoir revu toutes les pièces conservées dans les divers musées d'Europe encore accessibles, il nous est apparu qu'une nouvelle simplification taxinomique était souhaitable.

A. Petites formes. — *a. Prodinotherium hungaricum* Ehik (1930). — L'intérêt de cette pièce résidait surtout dans le fait qu'elle avait été trouvée en Hongrie dans des terrains présumés aquitaniens. Mais Osborn (1936) a montré que ces fossiles sont associés à *Tr. angustidens* et à d'autres vertébrés certainement burdigaliens.

Les quelques dents recueillies sont analogues à *D. lavaricum* sauf P_4 qui possède un tubercule interne postérieur détaché du tubercule externe correspondant. Mais cette disposition se retrouve sur une prémolaire de Chevilly; elle ne constitue qu'un caractère individuel.

La position des foramens mentonniers paraît être aussi légèrement plus antérieure que chez *D. bavaricum*. Il ne semble pas que ce critère puisse être valablement retenu. Quant aux os du tarse, ils sont trop incomplets pour être utilisés.

Il s'agit en réalité d'une variété locale de *D. bavaricum.*

b. D. bavaricum et *D. cuvieri* : créés à un an d'intervalle par von Meyer (1831) et Kaup (1832), ces deux espèces n'ont, jamais été formellement distinguées par les spécialistes. Seules les dimensions des dents sont un peu plus grandes chez *D. bavaricum.* Dans ces conditions, il faut adopter l'opinion d'E. Gräf et ne conserver qu'une seule espèce *D. bavaricum.* On enregistre cependant une légère augmentation de taille du Burdigalien au Pontien.

B. Grandes formes : *D. levius* et *D. giganteum*. — *a. D. levius* nommé d'abord par Jourdan en 1868 a été décrit par Depéret en 1887 sur des fossiles de La Grive-Saint-Alban, plus grands que *D. bavaricum*, mais plus petits que *D. giganteum*. Un tableau comparatif a été publié par Mayet.

La mâchoire attribuée à un même individu par Jourdan est, en réalité, composite : le maxillaire supérieur appartenait à un adulte encore jeune, alors que la mandibule doit être attribuée à un sujet âgé. De plus, les parties moyenne et antérieure sont entièrement recouvertes de stuc et il est impossible de reconnaître les endroits où l'os est intact. On ne peut donc pas assurer que la partie distale était cylindrique. Quand on étudie d'autres exemplaires (Eppelsheim, Castrillo de Villavega, etc.) on s'aperçoit qu'il y a une assez grande variation dans la coupe de la mandibule et la place des trous mentonniers.

Quant aux dents, elles fournissent, d'après Depéret des indications sans grande importance : le talon de M_3, en particulier, serait typiquement triangulaire. Mais, l'observation d'un grand nombre d'exemplaires montre qu'en fait il y a eu au moins quatre formes de talon. Comme nous l'avons montré pour les Mastodontes le talon ne saurait fonder un caractère spécifique.

Il en est de même pour les défenses dont l'étude est toujours difficile quand elles sont isolées. En fait, les défenses de *D. levius* ne sont pas plus massives que celles de *D. giganteum*, quand on tient compte de l'âge des animaux étudiés.

b. Plus récemment (1957), Mlle I. Gräf a repris les diagnoses des deux espèces à l'aide de critères qu'elle a elle-même fixés :

1° *Critères biométriques.* — Utilisant le rapport entre la largeur du protolophide et du métalophide de P_4, entre la largeur du métalophide et du talon de M_1, et M_2, l'auteur a séparé de nouveau les deux espèces. Pour prendre un seul exemple ce rapport pour P_4 varie de 87,9 à 98,9 % chez *D. giganteum* et de 99,4 à 103,2 % chez *D. levius*.

Nous avons fait d'abord remarquer qu'une étude biométrique ne peut valablement donner des résultats si elle est faite sur une vingtaine de dents. En outre, des mesures faites au 1/10e de millimètre sur des objets de l'ordre du décimètre carré ne présentent qu'une précision illusoire. Et si l'on rapporte ces mesures sur deux axes coordonnés pour tracer les points figuratifs des indices, on obtient un groupement parfaitement homogène dont la zone de plus haute fréquence se situe précisément à la limite des deux espèces.

2° *Critères morphologiques.* — Les dimensions des mandibules attribuées aux deux espèces sont identiques; aucune distinction n'y est possible. En réalité, on possède très peu de mandibules complètes; la plupart ont été reconstituées sur l'unique modèle décrit par Kaup. De plus, il n'y a aucune correspondance entre les dimensions de la mandibule et celles des dents, chaque fois qu'une observation d'ensemble est possible.

L'opinion de M[lle] Gräf ne s'impose pas plus que celle de Depéret : seul *D. giganteum* doit être conservé. A l'extrême limite de la variation de taille se placeraient les très grandes dents attribuées à *D. gigantissimum* par Stefanescu, qui ne représente qu'une variété géante de *D. giganteum*.

Conclusion. — 1° Deux espèces doivent être retenues parmi les Dinothéridés européens : *D. bavaricum* et *D. giganteum*. L'une et l'autre admettent une variabilité d'assez grande amplitude quant à la taille des dents.

2° La légitimité d'une distinction entre les deux espèces est confirmée par leur position stratigraphique : *D. bavaricum* débute au Burdigalien (Hongrie, Europe occidentale) et se poursuit jusqu'au Pontien (Allemagne du Sud); *D. giganteum* apparaît au Vindobonien (Europe occidentale, Autriche) et s'éteint au Pliocène inférieur (Allemagne du Sud, Roumanie, Serbie). Une mutation importante intéressant la taille s'est donc produite au Vindobonien, les deux groupes continuant leur développement, indépendamment l'un de l'autre.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(Laboratoire de Géologie de l'Institut Catholique de Toulouse.)

PALÉONTOLOGIE. — *Sur la faune de Vertébrés du Crétacé de Iembe (Angola).* Note (*) de M. **Miguel Telles Antunes**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les travaux de cartographie géologique réalisés par les Serviços de Geologia e Minas de Angola ont permis de découvrir plusieurs gisements de Vertébrés fossiles dans les formations littorales de ce territoire.

Un des gisements les plus remarquables, découvert par M. Mascarenhas Neto, géologue des S. G. M. A., se situe dans les falaises côtières de l'Iembe, au Sud de la rivière Onzo (environ 30 km au Sud de la ville de Ambriz). Ces falaises montrent une succession de couches calcaires; des niveaux plus durs et saillants alternent avec des assises marneuses plus tendres. On admet pour la formation de l'Iembe un âge Sénonien, d'après une faune d'Ammonites et d'Oursins provenant des assises les plus basses de la série.

La faune de Vertébrés a été recueillie surtout vers les parties moyenne et supérieure de la falaise : on y a trouvé des restes de Reptiles et de Poissons. Nous remarquerons, parmi les premiers, deux crânes assez complets de Mosasauriens [1] :

Mosasaurus sp.; *Platecarpus* sp.

Nos fouilles dans le gisement de l'Iembe, en septembre 1960, nous ont permis aussi la trouvaille de nombreux restes de Poissons, dont nous présentons la liste provisoire :

Sélaciens :

Fam. Notidanidæ : *Notidanus microdon* Agassiz, 1843;

Fam. Ptychodontidæ : *Ptychodus* sp. I aff. *mortoni* Mantell (*in* Morton, 1842; *Ptychodus* sp. II aff. *mediterraneus* Canavari, 1916.

Fam. Anacoracidæ : *Anacorax* aff. *kaupi* (Agassiz), 1843; *Pseudocorax affinis* (Agassiz), 1843.

Fam. Odontaspidæ : *Scapanorhynchus raphiodon* (Agassiz), 1844.

Fam. Lamnidæ : *Lamna appendiculata* (Agassiz), 1843; *Lamna sulcata* (Geinitz), 1843; *Oxyrhina mantelli* Agassiz, 1843.

Fam. Pristidæ : *Onchosaurus (Onchosaurus) pharao* (Dames), 1887.

Téléostéens :

Fam. Enchodontidæ : *Enchodus elegans* Dartevelle et Casier, 1949.

La faune de l'Iembe présente quelques formes très rares ou inconnues en Angola et même parfois en Afrique.

Notidanus microdon n'a pas été mentionné par Dartevelle et Casier dans leur Mémoire sur les Poissons fossiles du Bas-Congo et des régions voisines. De même pour *Pseudocorax affinis*, qui était, jusqu'à présent, inconnu en Angola.

Lamna sulcata est une forme connue du Crétacé d'Europe et des États-Unis. Elle semble n'avoir jamais été identifiée en Afrique.

Enfin, la trouvaille des *Ptychodus* mérite une attention spéciale. En effet les Ptychodontes n'étaient pas encore connus en Afrique ([2]), malgré la richesse de plusieurs gisements (Égypte, Tunisie, Maroc, région Congolaise, etc.); leur absence a été considérée l'une des caractéristiques les plus remarquables des faunes ichthyologiques crétacées du Continent africain.

Les Poissons de l'Iembe comprennent donc des formes communes aux faunes de la région congolaise et de l'Afrique du Nord. Quelques-unes ont même une distribution presque universelle. Mais il faut remarquer aussi qu'il y a des rapports faunistiques certains avec l'Europe et l'Amérique; *Ptychodus* aff. *mortoni* nous présente justement un exemple frappant de ces derniers.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) En étude actuellement.

([2]) M[lle] J. Signeux a bien voulu nous faciliter l'examen des dents de *Ptychodus* recueillies à Madagascar. M. C. Arambourg nous a accordé toutes les facilités dont nous avons eu besoin.

(*Université de Lisbonne, Portugal.*)

MYCOLOGIE. — *Sur le cycle du* Taphrina deformans (*Berk.*) *Tul. et le passage de l'état saprophyte à la vie parasitaire.* Note (*) de M. **Leonardo Caporali**, présentée par M. Lucien Plantefol.

A la surface des rameaux et entre les écailles des bourgeons de *Prunus persica* L., des formes végétatives de *Taphrina deformans* (Berk.) Tul., persistent au cours des saisons défavorables à la vie parasitaire : elles sont responsables des infections printanières des jeunes pousses et sont identiques à celles obtenues en culture.

Le problème de l'hibernation du *Taphrina deformans* (Berk.) Tul. a suscité de nombreuses controverses. Pierce [1] note que la plupart des rameaux infestés au printemps tombent, mais que quelques-uns d'entre eux, persistant en hiver, peuvent conserver le mycélium hibernant. Les infections printanières, les plus nombreuses, viendraient des spores qui ont hiberné sur l'arbre et qui se répandraient sur les nouveaux bourgeons. De leur côté, Wallace et Whetzel [2], Martin [3], Fitzpatrick [4], Koch [5], Mix [6], puis Vallean [7] admettent que le champignon passe l'hiver à la surface des rameaux et des bourgeons à l'état de spores à parois épaisses ou de conidies capables de germer au printemps suivant, puis de pénétrer dans les jeunes rameaux. Cependant ces formes externes, saprophytiques, conidies et spores, n'ont jamais été observées à la surface de la plante-hôte, et l'existence du mycélium hibernant n'a jamais été démontrée.

Nous avons examiné, aux diverses périodes de l'année, les micro-organismes se trouvant à la surface des rameaux vivants de *Prunus persica* L. attaqués par *Taphrina deformans* (Berk.) Tul. Les prélèvements effectués en été et durant les premières semaines de l'automne, sur l'écorce des zones tumorisées (*fig.* 1) et sur les écailles des bourgeons voisins, ont révélé la présence de conidies âgées qui bourgeonnent activement (*fig.* 2), mais aussi celle de spores à parois épaisses, entourées de conidies jeunes qu'elles viennent de produire (*fig.* 3). Certaines spores émettent des hyphes courts (*fig.* 4), tandis que d'autres, réunies en amas globuleux (*fig.* 5), ou isolées (*fig.* 6), demeurent inertes.

A côté de ces organes unicellulaires, on distingue aussi des hyphes courts, parfois ramifiés, formés de 3 à 15 articles qui peuvent épaissir leur membrane et évoluer en spores (*fig.* 7, *sp*).

Ces formes végétatives sont identiques à celles observées en culture *in vitro* [8]. Ainsi les conidies âgées *ca* de la figure 8, parfois bourgeonnantes, prélevées sur une culture de 15 jours, sont tout à fait comparables à celles observées sur la plante (*fig.* 2); les conidies jeunes (*fig.* 8, *cj*) de la même culture ressemblent à celles nées de spores ou d'autres conidies (*fig.* 2 et 3). De même, les spores à paroi épaisse observées en culture (*fig.* 9) sont identiques aux spores vivant sur les rameaux (*fig.* 5 et 6). Sur les parties des rameaux de plus en plus éloignées des zones tumorisées et sur des rameaux sains, les spores et les conidies sont très rares.

Dans les prélèvements effectués durant les mois de janvier et de février, nous n'avons pas observé de conidies vivantes. Par contre, à la surface des tumeurs corticales encore vivantes au cours de l'hiver (*fig.* 10), et qui de ce fait ne sont pas infestées par des saprophytes, et sur les écailles des bourgeons voisins, nous avons noté des gros amas de spores à paroi épaisse (*fig.* 11) souvent reliées en chaînettes (*fig.* 12). Pour identifier avec plus de certitude le *Taphrina deformans*, nous avons placé les spores prélevées sur les parties tumorisées entre lame et lamelle dans de l'eau de source, durant 12 h. Ces spores ont germé (*fig.* 13) et ont produit de nombreuses conidies bourgeonnantes (*fig.* 14) semblables, soit à celles observées à la surface de la plante durant l'été (*fig.* 2 et 3), soit à celles obtenues en culture (*fig.* 8).

Les spores à paroi épaisse, déjà décrites dans les cultures âgées, sont donc la forme d'hibernation du Taphrina deformans *sur les rameaux de* Prunus persica.

Sur des coupes de rameaux et de bourgeons prélevés en hiver, nous avons étudié la localisation des spores. Ces spores se situent dans les replis corticaux formés par les tumeurs anciennes (*fig.* 15) ou entre les écailles des bourgeons (*fig.* 16 *a*, flèches, et 16 *b*). Ces organes placés sur un milieu de culture approprié permettent d'obtenir des colonies de *Taphrina deformans* [8].

Sur des coupes de jeunes pousses printanières, nous avons à nouveau observé sur l'épiderme, des spores à paroi épaisse (*fig.* 17). Ces spores produisent en germant de nouvelles conidies (*fig.* 18) qui se répandent sur les pousses en cours de développement. En s'insinuant entre les jeunes feuilles, les conidies atteignent souvent le point végétatif (*fig.* 19 *a*, flèche, et 19 *b*); elles produisent parfois des hyphes (*fig.* 19 *b* et 20) qui rampent à la surface de l'épiderme de la tige ou des feuilles jeunes (*fig.* 21 *a*). Ces hyphes pénètrent en s'insinuant entre les cellules de l'épiderme à fine cuticule (*fig.* 21 *b*) ou s'introduisent à la faveur d'un stomate en cours de formation (*fig.* 21 *c*). L'hyphe de pénétration, encore saprophyte, dégénère (*fig.* 22, *hp*) après avoir produit un mycélium intercellulaire parasite (*fig.* 22 *a*, *b*, *c*).

Ces observations rendent compte du cycle annuel du *Taphrina deformans*.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) N. B. Pierce, *U. S. Dept. Agr. Div. Veg. Phys. and Path. Bul.*, 20, 1900, p. 11-204.
(2) E. Wallace et H. H. Whetzel, *Cornell Agr. Exp. Stat. Bull.*, 276, 1910, p. 155-178.
(3) E. M. Martin, *Phytopath.*, 15, 1925, p. 67-76.
(4) R. E. Fitzpatrick, *Sc. Agr.*, 14, 1934, p. 305-326.
(5) L. W. Koch, *Canad. J. Res.*, 11, 1934, p. 190-206.
(6) A. J. Mix, *Phytopath.*, 25, 1935, p. 41-66.
(7) W. D. Vallean, *Plant Dis. Rep.*, 24, 1940, p. 354.
(8) L. Caporali, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 441.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.*)

Explication des figures.

Fig. 1. — Rameau de *Prunus persica* montrant, à sa base, au mois d'octobre, une tumeur corticale vivante *t*.

Fig. 2 à 7. — Micro-organismes vivant sur le rameau de la figure 1 (*voir* texte) (G × 500).

Fig. 2. — Conidie âgée et bourgeonnante.

Fig. 3. — Spores à paroi épaisse produisant des conidies jeunes.

Fig. 4. — Spore formant un hyphe court.

Fig. 5 et 6. — Spores inertes (*voir* texte).

Fig. 7. — Hyphes dont les articles évoluent en spore, *sp*.

Fig. 8 et 9. — Éléments observés en culture (G × 500).

Fig. 8. — Conidies jeunes *cj*, et âgées *ca*.

Fig. 9. — Spores.

Fig. 10. — Rameau de *Prunus persica* montrant, en janvier, deux zones tumorisées *t*.

Fig. 11. — Amas de spores à paroi épaisse (G × 500).

Fig. 12. — Spores réunies en chaînette (G × 500).

Fig. 13. — Groupe de spores dont l'une émet deux jeunes conidies, après un séjour de 12 h à l'humidité (G × 500).

Fig. 14. — Conidies nées des spores (*voir* texte) (G × 500).

Fig. 15. — Chaînette de spores à la surface d'une tumeur ancienne (Regaud-hématoxyline) (G × 500).

Fig. 16, *a* (Regaud-hématoxyline, G × 50). — Coupe longitudinale d'un bourgeon végétatif de *Prunus persica* prélevé en janvier et dont les écailles abritent des spores de *Taphrina deformans* (flèches); un détail de ces spores (flèche supérieure) est donné en *b* (G × 500).

Fig. 17. — Spore située sur l'épiderme d'un jeune rameau en cours d'élongation au début du mois de mai (Brachet) (G × 500).

Fig. 18 à 22 (Regaud-hématoxyline) :

Fig. 18 : Groupe de conidies se multipliant activement au printemps à l'aisselle d'une jeune feuille (G × 500).

Fig. 19, *a* : Section longitudinale d'un bourgeon végétatif de *Prunus persica* prélevé au mois de mai, montrant un groupe de conidies au-dessus de l'apex (flèche) (G × 125);

b : Conidies grossies (G × 500) dont l'une produit un hyphe.

Fig. 20. — Groupe de conidies dont l'une produit un hyphe à la surface d'un rameau au printemps (G × 500).

Fig. 21, *a* : Réseau d'hyphes rencontrant l'épiderme inférieur d'une jeune feuille (G × 500);

b : Pénétration cunéiforme d'un hyphe entre deux cellules épidermiques (G × 500);

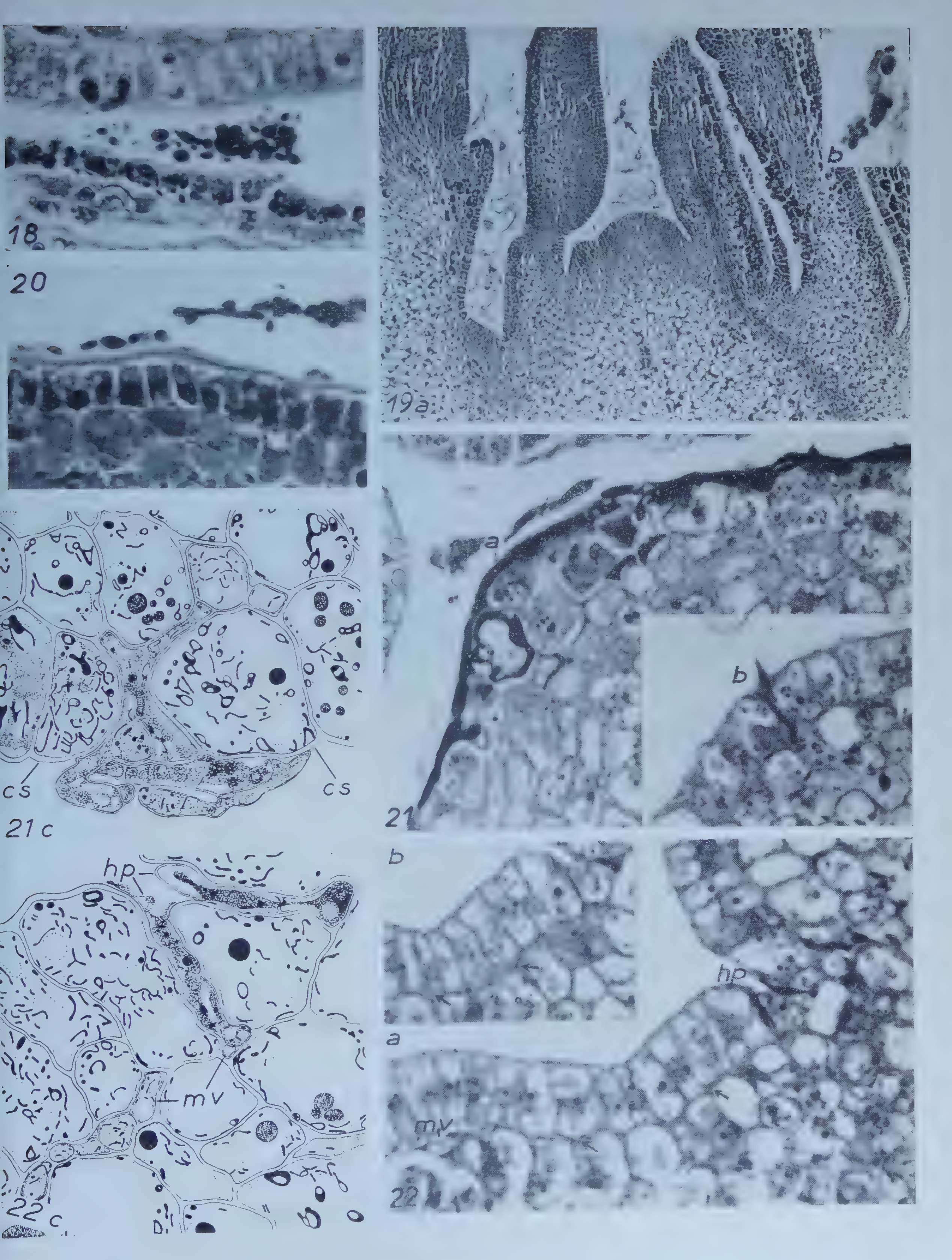
c : Pénétration dans l'ostiole d'un stomate en cours de différenciation; *cs*, cellules stomatiques entre lesquelles se trouve l'ostiole (G × 1050).

Fig. 22, *a* : Propagation sous-épidermique (flèches) du mycélium dans une coupe transversale de jeune tige; hyphe de pénétration, *hp*, saprophyte et dégénérescent; mycélium parasite vivant, *mv* (G × 500) et flèches;

b : Section voisine montrant la trace suivie par le mycélium sous-épidermique (flèches) (G × 500);

c : Détail de la figure 22 *a* : rapports entre l'hyphe de pénétration, *hp*, et le mycélium vivant, *mv* (G × 1050).


1
t
2
3
4
5
cj
ca
8
6
9
sp
7
sp
10
t
t
14
11
13
12
15
b
16a
17


18
20
19a
b
a
b
21
cs
cs
21c
hp
mv
22c
b
a
hp
mv
22



PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'acide gibbérellique sur l'expression des fleurs prolifères, chez* Anagallis arvensis *L.* Note (*) de Mme **Jeanne Brulfert**, transmise par M. Raoul Combes.

Une seule application d'acide gibbérellique, effectuée en journées courtes, 10 à 15 jours après l'induction à la mise à fleurs par une seule photopériode longue, permet une accélération remarquable de l'expression des fleurs prolifères de type connu, et l'extériorisation d'une anomalie du placenta produisant une tige feuillée.

Les circonstances précises de formation expérimentale des fleurs prolifères chez le Mouron rouge, ont été précédemment décrites [1] : Après éducation en jours courts, les plantes à traiter proviennent de bouturage, suivi d'élevage en 8 jours courts, puis 1 jour long de 22 h, ensuite en jours courts. Sur de telles plantes ainsi induites à la mise à fleurs, une application d'acide gibbérellique est effectuée sous forme d'une goutte contenant 50 μg de produit actif en solution aqueuse, déposée sur l'apex du rameau. Ce traitement est fait une seule fois entre le 8e et le 15e jour court consécutif à l'unique photopériode longue reçue par les plantes.

Le premier type de résultat obtenu à la suite de cette intervention est le suivant : Alors que les fleurs prolifères ne s'extériorisent, sur les témoins, qu'en 6 à 8 semaines, elles apparaissent très tôt sur les plantes traitées, en moyenne 10 à 15 jours après l'application d'acide gibbérellique, c'est-à-dire 3 à 4 semaines après le traitement photoinductif. Elles sont portées sur des pédoncules longs et minces mais, sauf l'exception signalée plus loin, les organes formés ne sont pas sensiblement différents en forme et en couleur des pièces florales des fleurs prolifères obtenues sans traitement par la gibbérelline.

Avant d'énoncer le deuxième type de résultat obtenu, il convient de mentionner les remarques des morphologistes sur les particularités de la placentation chez les Primulacées [2]. Si leurs interprétations diffèrent, tous sont d'accord pour reconnaître que le placenta central se termine par un apex démuni d'ovules, dans lequel certains auteurs voient une prolongation de l'axe floral. Ces remarques sont corroborées par l'observation de coupes histologiques effectuées dans les fleurs d'*Anagallis arvensis*, obtenues en jours longs et dont l'organogenèse florale est complète : la partie la plus axiale du méristème floral donne naissance au placenta, mais ce dernier ne se couvre pas en totalité d'ovules; la région sommitale, composée d'un massif de cellules différenciées, reste stérile (*fig.* 1); elle prend un aspect pointu et s'enfonce même parfois à l'intérieur de la cavité du style.

Revenons maintenant aux fleurs soumises au traitement photopériodique ci-dessus, capable d'induire les ébauches florales à la réversion à l'état végétatif et de provoquer ainsi la formation de fleurs prolifères. Quand



A. Fleur normale obtenue entièrement en journées longues :
Fig. 1. — Coupe longitudinale montrant la partie apicale du placenta, en forme de pointe.

B. Fleurs prolifères, obtenues par retour en jours courts, suivi d'un traitement à l'acide gibbérellique :
Fig. 2 et 3. — Dédifférenciation de la région apicale du placenta qui se transforme en un îlot méristématique.
Fig. 4. — Croissance d'un axe feuillé au sein de la cavité de l'ovaire et du style.
Fig. 5. — Début de croissance d'un axe feuillé, après éclatement de la paroi de l'ovaire.
s, sépale; *p*, pétale; *e*, étamines; *st*, style; *o*, ovaire; *ov*, ovule; *pl*, placenta.
(Navachine, hématoxyline; $5\,\mu$.)

on soumet ces plantes à l'action d'un traitement par la gibbérelline dans les conditions indiquées plus haut, on observe un autre type de fleurs prolifères qui provient d'une dédifférentiation de la partie apicale du placenta. L'îlot méristématique ainsi formé évolue en un apex végétatif normal (*fig.* 2 et 3). Ensuite, par le fonctionnement plastochronique d'un anneau initial reconstitué, un axe feuillé s'élabore, s'allonge au travers de la cavité du style dont il écarte les tissus (*fig.* 4), ou bien fait éclater la paroi de l'ovaire (*fig.* 5), mettant ainsi quelquefois une partie des ovules à nu.

Des fleurs prolifères de cette sorte, obtenues expérimentalement, évoquent certains cas tératologiques de Primulacées et même d'*Anagallis arvensis* ([3]), dans lesquels furent décrites des anomalies exceptionnelles consistant en ovaires contenant un placenta couronné d'un arbuscule feuillé. Mais ici, l'expression de l'apex du placenta en tige feuillée est complète, faisant finalement saillie hors de la fleur, et elle est obtenue intentionnellement grâce à la combinaison du traitement photopériodique de retour en éclairement dyspériodique après une très courte induction florale par le jour long, avec le traitement à la gibbérelline. Contrairement aux fleurs prolifères formées par le traitement photopériodique seul, la réversion de l'état floral à l'état végétatif ne se produit plus par transformation d'un organe entier, l'ovaire par exemple, mais par une modification du sort d'une partie des tissus, à l'intérieur même de cet organe.

Les recherches sur les effets morphogènes de l'acide gibbérellique montrent, jusqu'ici, plutôt une tendance à faire exprimer plus complètement, souvent avec un accroissement d'élongation et de vitesse de croissance, les organes, végétatifs ou floraux, esquissés pour d'autres causes ([4]). Il semble bien en être de même ici, le traitement à la gibbérelline forçant, en quelque sorte, l'expression d'une potentialité végétative latente, préservée à la faveur de la faiblesse du traitement photoinductif et qui ne serait pas exprimée sans la présence d'un agent de stimulation et d'accélération.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) J. Brulfert et P. Chouard, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 179.

([2]) M. Chadefaud et L. Emberger, *Traité de botanique (systématique)*, Masson et Cie, Paris, II, fasc. I, 1960, p. 610.

([3]) Marchand, *Monstruosités végétales*, in *Adansonia*, 4, 1863-1864 (cité par Chadefaud et Emberger ci-dessus).

([4]) P. Chouard, *Ann. rev. of Plant Physiol.*, Palo Alto, 11, 1960, p. 191-238.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherche de substances « type gibbérelline » dans les cultures d'Homobasidiomycètes.* Note de MM. **Georges Nétien** et **Lucien Oddoux**, transmise par M. Raoul Combes.

A la suite de la découverte des gibbérellines dans le champignon du sol *Gibberella Fujikuroi*, de nombreux chercheurs ont essayé de déceler ces substances dans divers groupes de végétaux [Brian (1)].

Possédant au laboratoire une mycothèque d'Homobasidiomycètes nous avons pensé qu'il serait intéressant de rechercher si certaines souches étaient capables d'élaborer ces substances.

Obtention des liquides de culture. — Nous avons cultivé les mycéliums d'Homobasidiés en utilisant la technique de brassage du milieu liquide à l'aide d'un courant d'air stérile fourni par un compresseur, cette méthode présentant de nombreux avantages (Oddoux, 1958) (6).

Chaque ballon de 3 l renferme 1,5 l de milieu L (Oddoux, 1958) (6).

Après stérilisation, les ballons sont ensemencés et placés dans une chambre climatisée obscure où la température est maintenue à 24° et le taux d'humidité à 70 %.

La croissance des mycéliums étant variable d'une espèce à l'autre, les liquides de culture sont testés au bout d'un nombre de jours dépendant de la rapidité du développement mycélien.

Origine des souches étudiées :

Tableau I.

1, numéro de la souche (Oddoux, 1955, 1958) (6); 2, nom de l'espèce; 3, date d'obtention de la souche; 4, lieu de récolte du carpophore initial; 5, milieu de bouturage (Oddoux, 1955, 1958) (6); 6, temps de culture du milieu liquide (en jours).

1.	2.	3.	4.	5.	6.
1024.	*Geopetalum* (*Acanthocystis*) *geogenium* (D. C.)	20 nov. 1959	Vienne	F	35
607.	*Collybia conigena* Fr. ex Pers.	24 oct. 1953	Tarare	TA	–
853.	*Mycena cyanorrhiza* Q.	16 » 1955	Hauteville	Hag	–
1020.	*Clitocybe dicolor* Lange	25 nov. 1959	Vienne	L	35
1028.	*Lyophyllum infumatum* (Bres.)	13 » 1959	Vienne	L	44
1069.	*Rhodopaxillus nudus* (Fr. ex Bul.)	10 oct. 1960	La Rajasse	L	35
1012.	*Rhodophyllus* (*Nolanea*) *mammosus* (Fr. ex L.)	11 nov. 1958	Crémieu	L	35
793.	*Dryophila* (*Flammula*) *graminis* Q.	24 oct. 1955	Moras	Hag	44

Les souches 415 *Clitopilus pinsitus* (Fr. ss. Romagn.) et K 77 *Geophila* (*Hypholoma*) *fascicularis* (Fr. ex Huds.), var. *minor* (RK Ly 60-74) nous ont été remises par R. Kühner, la souche B 18 *Corticium vellereum* Ell. et Crag. par J. Boidin.

Extraction. — Nous sommes partis soit du mycélium, soit du liquide de culture.

La méthode d'extraction utilisée est celle de West et Phinney ([3]), modifiée par Lang ([4]). L'extrait final est chromatographié sur du papier Arches 302, en utilisant le solvant de Mitchell ([5]). Le chromatogramme est découpé en cinq parties égales, chacune étant éluée à l'acétone; puis ce solvant est évaporé sous vide et le résidu est repris par 0,5 ml d'eau distillée contenant 0,05 % de « Tween »; ce liquide correspond à la concentration de 500 à 1000 ml de liquide de culture; et pour les mycéliums, à des quantités de champignon variant entre 100 et 800 g de produit frais.

Essai biologique. — Nous avons utilisé le test de Phinney ([2]) sur un mutant de *Zea mays* L. (Dwarf-1) et plus spécialement celui du pois nain (var. Gloire de Quimper).

Les fractions actives produisent une élongation importante de la gaine et du limbe pour le maïs, et un allongement du 4e et du 5e entre-nœud du pois.

On utilise 20 µl de chaque fraction placée sur l'apex de la plante, développée en chambre climatisée à + 23° et éclairée par intermittence (8 h) par lampe « Phytor L 40 ». La moyenne est calculée sur 10 plants après six jours de développement.

Résultats expérimentaux :

TABLEAU II.

Croissance des plantules de pois sous l'influence des liquides de culture des champignons.

Les numéros des souches des champignons sont inscrits à gauche du tableau.
Les chiffres I, II, III, IV et V indiquent les numéros des fractions du chromatogramme.
Les valeurs indiquées représentent les pourcentages d'élongation par rapport au témoin.
T, milieu de culture non ensemencé;
Gib., extraction à partir d'un broyat de pois dans lequel ont été incorporés 500 µg de gibbérelline.

	Hauteur totale.					4e entre-nœud.					5e entre-nœud.				
N°	I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.	V.
415...	48	88	4	4	4	100	161	9	23	9	88	148	0	16	8
1012...	15	28	7	8	11	62	66	0	0	0	36	64	0	0	0
B 18...	14	40	27	14	7	34	81	27	20	20	33	65	47	17	13
853...	36	21	8	12	13	84	50	20	29	25	59	28	0	7	11
607...	78	68	42	66	57	165	145	100	145	120	175	145	90	150	110
1024...	57	69	25	20	25	144	177	72	72	55	115	160	50	65	60
1020...	22	46	38	20	29	39	82	78	47	60	36	116	60	52	40
1069...	25	25	28	31	18	34	65	65	73	39	64	64	68	76	36
793...	19	22	10	10	6	57	61	19	14	9	36	63	13	9	9
1028...	31	–	3	19	17	77	–	27	31	31	32	–	4	34	30
K 74...	91	21	13	13	10	205	57	23	14	33	187	26	17	13	13
624...	46	10	19	–	46	110	40	40	–	95	85	10	20	–	70
T.......	12	15	15	22	16	18	27	22	59	31	23	28	28	57	28
Gib....	60	162	26	12	15	108	308	47	21	21	82	338	39	21	21

Discussion. — Nous considérons comme positifs les pourcentages d'élongation supérieurs à 60 % par rapport au témoin.

Parmi les cinq fractions obtenues à partir du chromatogramme, les deux premières sont les plus actives.

Une étude comparative avec la gibbérelline montre que cette substance se localise dans ces mêmes premières fractions.

La plupart des champignons ne donnent que des augmentations de croissance comprises entre 60 et 84 %, ce qui est peu significatif.

Cependant, nous pouvons admettre la présence de substances « type gibbérelline » dans les mycéliums de *Clitopilus pinsitus* et dans les liquides de culture de *Collybia conigena*, *Geopetalum geogenium*, *Geophila fascicularis* et *Clitocybe dicolor* (résultats supérieurs à 100 %).

(1) P. W. Brian, *Bull. Soc. Physiol. végétale*, 6, n° 3, 1960, p. 107-117.
(2) B. O. Phinney, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 42, 1956, p. 185-189.
(3) C. A. West et B. O. Phinney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2424-2427.
(4) A. Lang, *Planta*, 54, 1960, p. 498-504.
(5) L. C. Mitchell, *J. Ass. Offic. Agric. Chem.*, 41, 1958, p. 182-185.
(6) L. Oddoux, *Thèse Doctorat ès sciences*, Lyon, 1955; *Thèse Doctorat en Pharmacie*, Lyon, 1958.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'acide oxalique chez le Pêcher.*
Note de M. **Alain Schneider**, présentée par M. Raoul Combes.

Chez le Pêcher, l'acide oxalique s'accumule, pendant la végétation active, dans les tissus qui vieillissent. Bien qu'il ne paraisse pas réutilisé par la plante, il interviendrait dans son équilibre physiologique.

Le rôle de l'acide oxalique chez les plantes paraît varier selon les espèces; chez les unes, il ne serait que le produit terminal de certaines réactions du métabolisme ([1]), ([2]), tandis que chez d'autres il serait susceptible d'être réutilisé pour de nouvelles synthèses ([2]), ([3]). La plupart des recherches ayant porté jusqu'ici sur des plantes herbacées, il était intéressant de chercher quel pouvait être son sort chez un arbre tel que le Pêcher, et de suivre ses variations au cours du cycle végétatif.

D'après les observations microscopiques de A. Assailly, nous savions que les cristaux d'oxalate de calcium étaient très abondants chez cet arbre. De multiples dosages effectués dans les bourgeons, dans les extrémités apicales (apex) des pousses feuillées ainsi que dans la tige et dans les feuilles, à toutes les époques de l'année, nous ont montré que la proportion de l'acide oxalique, par rapport à celle des autres acides organiques solubles, est très importante. Dans les feuilles les plus anciennes, le taux en acide oxalique atteint 75 méquiv pour 100 g de poids frais à la fin de l'été alors que l'ensemble des autres acides organiques solubles dosés au collecteur de fraction, ne représente que 18 méquiv pour 100 g, dont 14 méquiv pour l'acide malique; dans les rameaux, aussi riches en acide oxalique, cet ensemble est inférieur à 5 méquiv pour 100 g.

Dans l'apex des pousses, la quantité totale d'acide oxalique reste toujours faible (au plus 5 à 7 méquiv pour 100 g frais), plus faible que dans n'importe quel autre organe considéré au même moment.

Dans les feuilles, d'une manière générale, la quantité d'acide oxalique par rapport au poids frais, augmente avec le vieillissement. Dans celles de la base des rameaux, les premières formées, elle passe de 3,6 méquiv pour 100 g au mois de mars, à 60 méquiv au mois de juin; on ne constate pratiquement plus d'augmentation ensuite. Dans les feuilles situées près de l'apex, le taux (16 à 20 méquiv) varie peu tant qu'il se forme de nouvelles feuilles. Ensuite, lorsque cesse l'activité du point végétatif au mois de juillet, il augmente dans les dernières feuilles développées, et ceci plus tardivement que dans les feuilles de base; il atteint plus de 40 méquiv au mois d'août, puis demeure stable à partir de cette époque. A un moment donné, la richesse en acide oxalique s'accroît depuis les feuilles insérées à la partie apicale des rameaux jusqu'à celles insérées à la base.

Dans les tiges, comme dans les feuilles, au début de la végétation la partie apicale, plus jeune, est plus pauvre que la partie basale. Mais plus

tard, après le mois de juin, lorsque la croissance se ralentit, le taux d'acide oxalique cesse, comme dans les feuilles, d'augmenter dans la partie basale, mais continue à croître encore pendant un certain temps dans les zones plus jeunes, moyenne et apicale.

En somme, tant que la végétation est active, le taux d'acide oxalique augmente avec l'âge des organes et s'accroît des parties les plus jeunes vers les parties les plus âgées. Cette accumulation cesse progressivement, d'abord dans les tissus les premiers formés, puis dans les plus récents, si bien, qu'à la fin de la végétation, comme l'a observé Crombie chez *Begonia semperflorens* ([4]), la proportion d'acide oxalique reste stable.

Cet acide entreposé ne paraît pas jouer le rôle de substance de réserve. En effet, il ne diminue jamais, dans aucun des organes étudiés. Il reste constant, en particulier, dans les rameaux au printemps, au moment du départ de la végétation, malgré la mobilisation générale des réserves de l'arbre au profit des bourgeons qui se développent, cependant que d'importantes variations sont observées dans le taux d'autres acides organiques, tels que les acides malique et citrique ([5]). Le taux d'acide oxalique reste stable dans les bourgeons pendant une partie de l'hiver, et il est alors du même ordre de grandeur que dans les rameaux (30 à 40 méquiv pour 100 g); il commence à baisser au mois de février, lorsque les bourgeons se gonflent et il n'atteint plus au mois de mars que 8 à 10 méquiv pour 100 g. Cependant, cette baisse ne signifie pas que l'acide oxalique soit utilisé : en effet, pendant ce temps, la quantité par bourgeons ne varie pas et se maintient aux environs de 0,200 mg. L'abaissement du taux ne provient que du gonflement et du développement des bourgeons.

Cependant, si l'acide oxalique, une fois formé, n'est pas réutilisé par le pêcher, cela ne signifie pas qu'il reste sous une forme stable. Nous avons trouvé, en effet, par des dosages après extraction avec ou sans acide chlorhydrique, qu'il se trouvait en majeure partie, sous forme insoluble d'oxalate de calcium. Cependant la proportion d'oxalate directement soluble subit d'importantes variations, alors que le taux d'acide oxalique total reste constant. Des cristaux d'oxalate peuvent donc disparaître et l'acide passer sous d'autres formes solubles. L'observation par A. Assailly ([3]) de cette disparition chez le fusain, n'indique pas forcément la réutilisation de l'acide oxalique par la plante.

Il est possible que la quantité d'acide oxalique soluble soit en relation avec le métabolisme des acides aminés. Il augmente, en effet, notamment dans les feuilles prêtes à tomber, à l'automne, et dans les rameaux, au printemps, tandis que, dans ces organes on trouve, aux mêmes moments, une activité particulière des acides aminés ([6]); dans les apex, les jeunes feuilles, riches en acides aminés, l'acide oxalique se trouve en majeure partie sous forme soluble. Il est possible qu'il joue un rôle dans l'équilibre azoté de la plante en intervenant dans les transaminations. Ruhland et Wetzel ([7])

ainsi que Crombie (4) ont déjà montré que la nutrition azotée intervient dans le métabolisme de l'acide oxalique.

Bien qu'il semble que chez beaucoup de plantes, l'acide oxalique, une fois formé, ne soit pas réutilisé, il intervient certainement dans leur équilibre physiologique.

(1) D. L. Shrivastava et P. S. Krishman, *J. Scienc. Industr. Res. India*, vol. C, 18, n° 11, 1959, p. 220-224.

(2) R. E. Stutz et R. H. Burris, *Plant Physiol.*, 26, 1953, p. 226-243.

(3) J. Carles et A. Assailly, *Comptes rendus*, 223, 1954, p. 2109.

(4) W. M. L. Crombie, *J. Exper. Bot.*, 5, 1954, p. 173-183.

(5) A. Schneider, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2029.

(6) A. Schneider, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1034.

(7) W. Ruhland et K. Wetzel, *Planta*, 1, 1926, p. 558-568.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique
et Laboratoire de Botanique appliquée de la Faculté des Sciences, Toulouse.*)

BIOCLIMATOLOGIE. — *Détermination de la fraction congelée de l'eau contenue dans un tissu végétal soumis au gel.* Note (*) de M. **Rémy Durand**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'analyse de la courbe d'enregistrement de la température d'un organe végétal soumis au gel permet de déterminer avec une précision satisfaisante la fraction d'eau congelée.

Différents auteurs ont montré que, pour qu'il y ait mort des tissus végétaux par le gel, il faut qu'une certaine fraction de leur eau de constitution soit congelée. Jusqu'à présent, la quantité d'eau congelée pouvait être déterminée soit par des mesures de variation de volume des cellules (méthode dilatométrique), soit au moyen de calorimètres. On peut également la calculer directement par l'étude du bilan thermique à partir de la courbe d'enregistrement de la température de l'organe soumis au gel. Celle-ci est du même type que celle obtenue avec une solution de saccharose (*fig.* 1).

En désignant par :

E, le coefficient d'échange superficiel de l'organe;
S, sa surface extérieure;
m, la masse d'eau qu'il renferme;
M, sa masse en eau (égale à la somme de m et du produit de la masse de la matière sèche par sa chaleur spécifique);
θ, sa température à l'instant t;
θ_0, la température de l'enceinte dans laquelle il est plongé;
$\delta\theta$, l'abaissement de température pendant le temps δt;
δm, la masse d'eau congelée pendant le même temps δt;
L, la chaleur latente de congélation de l'eau (80 cal/g).

L'équation du bilan thermique au cours de la congélation s'écrit

$$\text{(1)} \qquad \mathrm{ES}(\theta - \theta_0)\,\delta t = \mathrm{M}\,\delta\theta + \mathrm{L}\,\delta m,$$

d'où l'on tire la fraction d'eau congelée pendant le temps δt :

$$\text{(2)} \qquad \frac{\delta m}{m} = \frac{1}{\mathrm{L}}\,\frac{\mathrm{M}}{m}\left[\frac{\mathrm{ES}}{\mathrm{M}}(\theta - \theta_0)\,\delta t - \delta\theta\right].$$

Le quotient ES/M peut être déterminé facilement pendant la phase de refroidissement sans congélation ($\delta m = 0$). L'équation (1) devient alors

$$\text{(3)} \qquad \frac{\mathrm{ES}}{\mathrm{M}} = \frac{1}{\theta - \theta_0}\,\frac{\delta\theta}{\delta t}.$$

Les autres termes de l'équation (2) sont facilement accessibles.

Les tissus végétaux étant généralement très riches en eau, une erreur même importante sur la chaleur spécifique de la matière sèche n'entraîne

qu'une erreur minime sur la valeur de M. Les chaleurs spécifiques du saccharose, de la cellulose et du bois étant respectivement de 0,30, 0,37 et 0,42, on peut adopter pour l'ensemble de la matière sèche une valeur de 0,35.

Il est donc possible de calculer la fraction d'eau congelée $\delta m/m$ dans chaque intervalle de temps δt — choisi de l'ordre de la minute — et, en sommant ces valeurs depuis le début de la congélation, de déterminer à chaque instant la quantité de glace formée (la remontée de température due à l'arrêt de surfusion doit être comptée avec son signe dans l'équation du bilan).

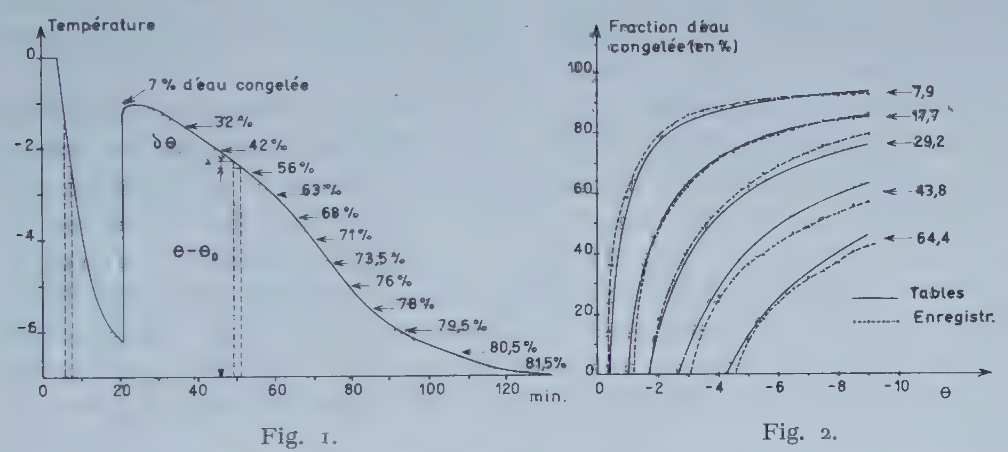


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Courbe de congélation d'une solution de 17,7 g de saccharose pour 100 g d'eau, dans une enceinte à — 7°C.

(On a porté la fraction d'eau congelée tous les demi-degrés.)

Fig. 2. — Fraction d'eau congelée dans des solutions de 7,9 à 64,4 g de saccharose pour 100 g d'eau en fonction de la température atteinte.

En trait plein : courbes établies d'après les tables donnant l'abaissement cryoscopique en fonction de la concentration.

En tirets : courbes établies d'après le dépouillement des enregistrements (les points représentent les moyennes des valeurs calculées demi-degré par demi-degré au cours de sept congélations à des températures comprises entre — 4 et — 9°C.

Pour vérifier cette méthode, des déterminations ont été faites avec de l'eau. Six petits ballonnets renfermant de 216 à 1 685 mg d'eau ont été placés dans des tubes à essai et ceux-ci plongés dans des enceintes à température constante inférieure à 0°. Des thermocouples, branchés sur un potentiomètre, ayant leur soudure de référence dans la glace fondante et la soudure de mesure au centre des ballonnets, permettaient d'enregistrer la température de l'eau. Ces échantillons furent mis à congeler à des températures comprises entre — 3 et — 10,5°C et à dégeler entre + 2 et + 8°C. Chaque fois la fraction d'eau congelée fut calculée à partir des courbes d'enregistrement. La moyenne des valeurs obtenues par le dépouillement de 70 courbes de gel et dégel a donné une fraction d'eau congelée de 98 %, donc une valeur très voisine des 100 % qu'on devrait théori-

quement obtenir. L'écart type de 8,5 % montre que les valeurs obtenues n'étaient pas très dispersées.

Cependant, lorsqu'on opère avec des fragments de tissu, une partie de l'eau peut s'évaporer à partir des blessures pour se condenser sur les parois du tube à essai. Cette eau évaporée ne peut évidemment être congelée et ne doit pas apparaître dans le bilan de congélation. En outre, le coefficient d'échange E doit être légèrement plus grand au cours de la congélation qu'au cours du refroidissement : il traduit en effet les échanges par rayonnement avec les parois du tube, les échanges par conduction-convection avec l'air et les pertes par évaporation. Or, ces dernières sont proportionnelles à la chaleur latente de vaporisation qui est de 600 cal pour le passage de la phase liquide à la phase vapeur et de 680 cal pour le passage de l'état solide à l'état vapeur.

La modification du bilan est donc difficilement accessible par le calcul, aussi avons-nous cherché à la déterminer expérimentalement en renouvelant la série d'expériences précédente, mais en remplaçant les ballonnets imperméables par des tampons d'ouate entourant les thermocouples et imbibés d'eau. La moyenne de 80 déterminations effectuées en congélation ou en dégel conduit à une fraction d'eau congelée totale de 85 % seulement au lieu de 98 % trouvés auparavant, avec une précision du même ordre. On en conclut que dans ce cas général on doit majorer les résultats de 17,5 % pour obtenir la fraction totale d'eau congelée ou évaporée.

Afin de se rapprocher davantage des conditions des tissus végétaux, une dernière série d'expériences a été réalisée avec des tampons d'ouate imbibés de solutions aqueuses de saccharose à diverses concentrations. On a pu alors comparer les valeurs de la fraction d'eau congelée calculées expérimentalement à partir des courbes d'enregistrement de la température et majorées de 17,5 % pour tenir compte des pertes par évaporation, aux valeurs théoriques calculées à partir des tables donnant l'abaissement cryoscopique en fonction de la concentration. L'accord est tout à fait satisfaisant (*fig.* 2).

Cette méthode permet donc de calculer, avec une précision de l'ordre de quelques pour cent, la fraction d'eau congelée dans un organe ou un fragment d'organe végétal.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(*Station Centrale de Bioclimatologie,*
Institut National de la Recherche Agronomique.)

ZOOLOGIE. — *Nombre et caractères des stades larvaires dans le genre* Dardanus (*Crustacé Décapode Paguride*). Note (*) de Mme **Michèle Dechancé**, présentée par M. Louis Fage.

L'étude des larves appartenant à deux espèces de *Dardanus* montre que leur développement comporte au moins sept stades, alors qu'on n'en a jamais signalé plus de cinq chez les autres Anomoures. Les caractères principaux propres à chaque stade sont résumés en un tableau.

Le développement des Pagures du genre *Dardanus*, représenté dans la plupart des mers tropicales ou subtropicales, n'était jusqu'à présent connu que par la zoé I de *Dardanus arrosor* [Issel (1), Boraschi (2), Bourdillon-Casanova (3), Pike et Williamson (4)] et par une zoé IV succinctement décrite par ces deux derniers auteurs. Nous avons découvert, dans le plancton récolté par la *Calypso* en 1956 dans le golfe de Guinée et en 1959 aux îles du cap Vert, et dans celui recueilli par Dantan à Alger en 1925, diverses larves appartenant à ce genre.

En nous fondant sur la gradation des tailles et l'évolution morphologique des appendices, compte tenu des différences spécifiques, nous avons pu reconnaître sept stades larvaires successifs, auxquels s'ajoute vraisemblablement un huitième stade encore inconnu. Ce grand nombre de stades larvaires oppose les *Dardanus* aux autres Pagurides dont nous connaissons le développement, lequel comporte habituellement 4 stades ou un nombre voisin de 4 (4 chez tous les *Pagurinæ*, 3 chez *Paguristes oculatus* et *P. turgidus*, 4 ou 5 chez *Diogenes pugilator*, 5 chez *Calcinus ornatus*).

Nous avons pu grouper nos larves en deux séries que des particularités morphologiques constantes permettent de distinguer; la première, P, dont nous possédons les stades IV, V, VI et VII, est caractérisée par un rostre relativement court et une gibbosité dorsale sur le troisième segment abdominal. De la seconde, A, plus complète, nous possédons les stades I, II, III, IV, VI et VII. Or, trois espèces de *Dardanus* sont présentes dans la région considérée : *D. arrosor* (Atlantique et Indo-Pacifique), *D. callidus* (Méditerranée et des côtes ibériques aux îles du cap Vert), et *D. pectinatus* (de la Mauritanie à l'Angola).

La série P — larves des îles du cap Vert et du golfe de Guinée — peut être attribuée à *Dardanus pectinatus*. Quant à la série A — larves méditerranéennes et atlantiques —, son stade I correspond à celui, déjà décrit, de *D. arrosor*, et l'on peut présumer qu'elle appartient en grande partie, sinon en totalité, à cette espèce; cependant, comme nous ne connaissons pas les caractères des larves de *D. callidus* et comme on observe quelques variations parmi les zoés âgées, il est possible que cette série comprenne quelques larves de *D. callidus*.

Nous nous limiterons ici à une brève description du développement de *Dardanus* tel qu'il ressort de l'examen de ces larves.

Stade.	Nombre et dimensions des spécimens (A : série A ; P : série P).	Telson : Nombre de soies sur le bord postérieur (*).	Antennule. Endopodite.	Antennule. Exopodite.
I	Nombreux spécimens A : 2,7 à 3,2 mm	6+6	Indifférencié	Non articulé
II	2 » A : 3,7 et 4,1 »	7+7	Id.	Id.
III	3 » A : 4,9 à 6,1 »	8+8 et 8+1+8	Différenciation 1 soie distale, 1 à la base	Articulation 1 groupe de soies sensorielles
IV	2 » A : 6,6 et 7,2 »	9+9 et 10+10	0 » 3 »	2 groupes » »
	1 » P : 6,3 mm	10+10		
V	3 » P : 7,8 à 8,2 »	11+11	Id. 4 »	4-5 » » »
VI	4 » A : 9,6 à 11,6 »	10+10 et 10+1+10	» Id.	4 » » »
	10 » P : 9,6 à 10,2 »	11+1+11		8 » » »
VII	3 » A : 13 à 15 »	10+1+10 et 12+12	» »	8 » » »
	4 » P : 11 à 13 »	14+14 et 14+1+14		12 » » »

(*) Dans ce nombre sont toujours incluses les deux paires externes qui s'atrophient progressivement à partir du stade III.

Stade.	Maxille Lobe proximal du scaphognathite.	Uropodes.	Autres caractères.
I	Indifférencié	Absents	Telson non séparé du 6e segment abdominal Pmx 3 rudimentaire
II	»	»	Telson non séparé du 6e segment abdominal Exopodite de Pmx 3 fonctionnel
III	Différenciation d'une ébauche, avec soie terminale	Endopodite glabre uni à l'exopodite bordé de soies	Articulation du telson et du 6e segment abdominal Pertes des soies terminales sur l'endopodite des antennes
IV	Ébauche atteignant l'articulation basis-coxa, avec soie terminale	Articulation des deux rames, toutes deux bordées de soies	Différenciation des péréiopodes
V	Ébauche atteignant le milieu de la coxa, sans soie terminale	Augmentation du nombre de soies	-
VI	Ébauche atteignant la base de la coxa	Id.	Différenciation d'un rudiment de palpe sur la mandibule
VII	Ébauche dépassant la base de la coxa	»	Articulation de l'endopodite des antennes et du palpe mandibulaire Différenciation des branchies et des pléopodes

L'accroissement de taille est considérable (de 3 mm environ au stade I à 15 mm au stade VII dans la série A).

Les stades I, II et III sont sensiblement homologues des stades correspondants chez les autres Pagures : il y a au stade II apparition d'une septième paire d'épines sur le telson; au stade III, séparation du sixième segment abdominal et du telson, formation des uropodes et segmentation de l'endopodite des antennules.

Au stade IV, les deux rames des uropodes s'articulent sur le protopodite. De ce stade jusqu'au stade VII, les ébauches d'appendices ou de parties d'appendices en formation s'accroissent rapidement; c'est le cas de l'endopodite de l'antenne, du lobe proximal du scaphognathite, de l'endopodite du troisième maxillipède, et des péréiopodes. Il y a en même temps acquisition progressive de nouvelles soies sur les appendices natatoires et sur le bord postérieur du telson; ces soies sont toujours plus nombreuses dans la série P que dans la série A.

Au stade VI seulement apparaît un rudiment de palpe sur la mandibule. Au stade VII, enfin, l'endopodite de l'antenne s'articule à la base, ainsi que le palpe mandibulaire; les pléopodes sont présents sous forme des bourgeons uniarticulés et des ébauches de branchies apparaissent sur les appendices thoraciques.

Bien que ce stade VII semble à un degré d'évolution comparable à celui du dernier stade larvaire des autres Pagurides connus, il présente avec les glaucothoés de *Dardanus* de ces régions une différence de taille importante, ce qui laisse supposer l'existence d'un huitième stade au moins.

Le tableau ci-contre permet de suivre, stade par stade, les modifications les plus caractéristiques observées au cours du développement; nous avons indiqué, pour chaque stade et dans chaque série, le nombre et les tailles extrêmes des spécimens.

En résumé, il existe probablement chez les espèces de *Dardanus* méditerranéennes et ouest-africaines huit stades larvaires, dont nous avons identifié les sept premiers et dont le huitième est encore inconnu. Le développement de ces espèces apparaît donc comme plus dilaté non seulement que celui des autres Pagures, mais que celui de tous les autres Anomoures, où l'on ne connaît que cinq stades au plus. Cette dilatation porte sur la dernière partie du développement, les trois premiers stades étant homologues de ceux des autres Pagures, tandis que se produisent progressivement aux stades IV, V, VI et VII les modifications apparaissant habituellement d'emblée au stade IV.

(*) Séance du 3 juillet 1961.
(1) R. Issel, *Arch. Zool. Napoli*, 4, 1910, p. 358.
(2) L. Boraschi, *Mem. R. Com. talassogr. ital.*, 87, 1921, p. 6.
(3) L. Bourdillon-Casanova, *Rec. Trav. Stat. mar. Endoume*, 30, n° 18, 1960, p. 120.
(4) R. B. Pike et D. I. Williamson, *Pubbl. Staz. Zool. Napoli*, 31, n° 3, 1960, p. 505.

(Laboratoire de Zoologie du Muséum National d'Histoire Naturelle.)

PHYSIOLOGIE. — *Troubles hypothalamo-surrénaliens chez des lapins traités avec du sérum de « discordants »*. Note (*) de MM. **Bruno Minz** et **Pierre Noël**, présentée par M. Léon Binet.

Il a été montré dans une série de travaux antérieurs (1) à (5), que la réactivité cortico-cérébrale à l'adrénaline est susceptible d'être profondément altérée chez des lapins traités avec du sérum de certains malades mentaux. Ces altérations consistaient le plus souvent en une inhibition, mais pouvaient également se manifester par une exagération très nette de la réponse hypertensive déclenchée par une application de l'hormone sur l'écorce cérébrale (3). Nous avons constaté l'existence d'une inhibition, surtout en hiver, chez de nombreux animaux ayant reçu du sérum de malades qui présentaient le syndrome de la « discordance totale » (Abely) (6) et se dissociaient ainsi de la grande masse hétérogène et mal définie des « schizophrènes ». Le trouble fonctionnel conditionné par cette inhibition a été interprété par nous, au cours d'une étude récente (7), comme traduisant une souffrance de l'hypothalamus antérieur, siège de formation et de sécrétion d'une substance vasopressive particulière. Or voici que nous venons d'observer dans des essais effectués surtout en mai et en juin, l'apparition fréquente d'une hypersensibilité adrénalinique cortico-cérébrale et périphérique, chez des lapins ayant été injectés avec du sérum de même source.

Comment expliquer des résultats d'apparence aussi paradoxale ?

L'analyse pharmacodynamique de la réponse hypertensive à une application d'adrénaline au niveau du cortex de l'animal non traité nous avait permis de préciser que ce phénomène ne pouvait être dû à une diffusion de la substance dans la circulation générale. Elle révélait pourtant que l'adrénaline injectée était capable de modifier l'allure de cette réponse et que cette modification avait, contre toute attente, un caractère inhibiteur. Il était, en effet, possible de freiner l'action hypertensive de l'adrénaline corticale en injectant presque simultanément une dose appropriée de la même hormone par la voie intraveineuse (8). Nous avions pu démontrer, d'autre part, que l'effet presseur d'origine centrale était non seulement maintenu, mais renforcé en présence de dibénamine à des doses qui inversaient l'action cardiovasculaire de l'adrénaline intraveineuse (9). Nous avions, en outre, trouvé ce même effet particulièrement intensifié chez l'animal surrénalectomisé (10). Cet ensemble d'observations nous a amenés à préconiser l'existence de rapports antagonistes entre l'activité de l'hypothalamus antérieur et celle de la médullo-surrénale.

L'action discriminatoire de la dibénamine nous avait donné la possibilité de différencier les effets cardiovasculaires de l'agent hypothalamique et de l'adrénaline. La dibénamine devrait, par conséquent, nous per-

mettre également de déterminer la part qu'il y aurait lieu d'attribuer à l'un ou à l'autre agent dans le mécanisme de la réaction hypertensive exagérée, enregistrée chez l'animal pré-traité. Nous avons donc étudié chez des animaux ayant reçu du sérum de « discordants », si et dans quel sens les effets presseurs d'origine hypothalamique et ceux de l'adrénaline intraveineuse pouvaient être modifiés par ce même « adrénolytique ». Or l'expérience montre tout d'abord que de tels lapins sont considérablement moins sensibles à l'action de la dibénamine que les animaux normaux.

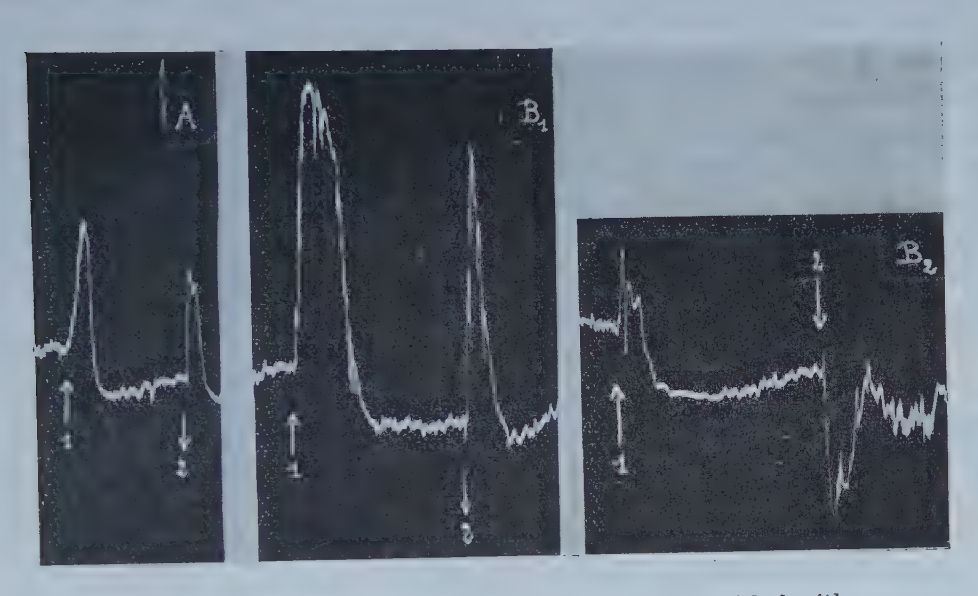


Fig. 1. — Expériences sur des lapins anesthésiés à l'éthyluréthane. Tracé de pression artérielle.

(A) essai sur un lapin non traité; (1) effet presseur d'une application cortico-cérébrale d'une solution de bitartrate d'adrénaline (5 %); (2) effet d'une injection intraveineuse de 10 µg de bitartrate d'adrénaline; (B 1) et (B 2) : essais sur un lapin ayant été traité avec un sérum de « discordant »; en (1), effet presseur d'une application cérébro-corticale; en (2), effet presseur d'une injection intraveineuse d'adrénaline.

Le tracé (B_2) a été enregistré 60 mn après l'injection intraveineuse de 3 mg de dibénamine.

Elle montre en plus que l'effet inhibiteur de la drogue, une fois manifeste, se porte de façon identique sur les réponses hypertensives, soit à l'application corticale soit à l'injection intraveineuse de l'adrénaline.

Un tel essai est illustré par la figure 1. Le caractère exagéré de ces réponses ressort nettement de la comparaison entre les réactions enregistrées chez l'animal traité (B 1) et celles obtenues le même jour chez un animal témoin (A). Les tracés reproduits en (B 2) prouvent ensuite que chez l'animal ayant reçu du sérum de malade, la dibénamine est capable de diminuer fortement et, dans le cas illustré, même d'inverser les deux réponses hypertensives, centrale et périphérique.

Il en résulte que chez de tels lapins, contrairement à ce qui s'observe chez des lapins normaux, la réaction hypertensive (exagérée) provoquée par l'application cortico-cérébrale est due à la mise en jeu quasi unique d'une substance adrénalinique de source « endogène ». Cela semble indiquer que dans le cas de l'hypersensibilité comme dans celui signalé auparavant d'une inhibition de la réaction corticale à l'adrénaline, la déficience fonctionnelle fondamentale, conditionnée par l'agent inconnu du sérum de discordants, consiste en une non-intervention de la substance hypertensive de l'hypothalamus antérieur. La nature de ce phénomène reste encore à éclaircir, mais une observation fortuite que nous avons faite récemment, nous paraît susceptible d'orienter nos recherches futures. L'effet presseur d'origine hypothalamique, inversé par la dibénamine, a été transformé en une légère hypertension par l'injection d'une faible dose d'acétylcholine, alors que la vasodilatation de l'adrénaline intraveineuse persistait. Nous avions montré auparavant que le mécanisme de libération de l'agent hypertenseur central peut être considéré comme cholinergique [9]. La non-intervention de cette substance pourrait donc être due à un trouble de transmission plutôt qu'à un manque de synthèse ou à un épuisement de ses dépôts cérébraux.

L'animal traité par du sérum de « discordants » peut ainsi réagir à l'application corticale d'adrénaline, soit par une inhibition quasi totale, soit par une inhibition masquée par une libération d'adrénaline endogène allant de pair avec une sensibilité accrue à cette hormone. Nous tenons enfin à signaler quelques cas, assez rares, dans lesquels l'animal injecté présentait une réaction hypertensive intense et « anarchique » à l'adrénaline corticale en même temps qu'une inversion spontanée à l'adrénaline intraveineuse. Les manifestations physio-pathologiques engendrées chez le lapin par l'administration de sérum de « schizophrènes » traduisent donc apparemment une « discordance » de la fonction hypothalamo-surrénalienne.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) B. Minz et E. J. Walaszek, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1974.
([2]) B. Minz et E. J. Walaszek, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1326.
([3]) B. Minz et E. J. Walaszek, *J. Pharmacol.*, 122, 1958, p. 53 A.
([4]) B. Minz et E. J. Walaszek, *J. Ment. Dis.*, 130, 1960, p. 420.
([5]) B. Minz et P. Noël, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1937.
([6]) P. Abely, *Rapport Congr. Psychiatr. Fr.*, Lille, 1960, Masson et Cie, Paris.
([7]) B. Minz et P. Noël, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 2206.
([8]) B. Minz et P. Noël, *C. R. Soc. Biol.* (séance du 25 février 1961).
([9]) B. Minz et P. Noël, *C. R. Soc. Biol.* (séance du 13 mai 1961).
([10]) B. Minz et P. Noël, *C. R. Soc. Biol.* (séance du 10 février 1961).

(*Laboratoire de Pathologie et Thérapeutique générales, Faculté de Médecine* et *Laboratoire Central de Biologie du Centre Psychiatrique Sainte-Anne, Paris.*)

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Existence de cellules parafolliculaires dans la glande thyroïde de quelques Sauropsidés et Anamniotes.* Note (*) de M. **Manfred Gabe**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Mise en évidence, chez les Oiseaux, les Reptiles, les Batraciens, les Dipneustes et les Sélaciens, de cellules pourvues des caractères morphologiques généraux et des particularités histochimiques des macrothyréocytes (cellules parafolliculaires).

Les cellules parafolliculaires de la glande thyroïde des Mammifères ont donné lieu à un certain nombre de publications [*voir* (1) à (5) pour la bibliographie] mais l'existence de cellules de ce type ne semble pas avoir été signalée chez les autres Vertébrés. Or, les anciennes données morphologiques relatives aux macrothyréocytes et la notion classique de leur argyrophilie (6) ont été récemment complétées par la description de leurs particularités histochimiques, notamment par la mise en évidence de composantes glucidiques et protidiques dans leur produit de sécrétion (4), (5); l'identification des cellules parafolliculaires sur coupes de glande thyroïde est grandement facilitée par la mise en œuvre de certaines réactions histochimiques.

Il devait donc paraître opportun d'appliquer les réactions histochimiques qui ont fait leurs preuves dans l'étude des macrothyréocytes des Mammifères à la recherche de cellules de ce type chez quelques Sauropsidés et Anamniotes.

L'étude a portée sur des Oiseaux (*Columba palumbus* L., *Gallus domesticus* L., *Anas boschas* L.), des Reptiles [*Crocodylus niloticus* Laur., *Testudo græca* L., *Testudo mauritanica* L., *Clemnys leprosa* Schweigger, *Python regius* L., *Vipera aspis* (L.), *Vipera berus* (L.), *Cerastes cerastes* (L.), *Cerastes vipera* (L.)], des Batraciens [*Amblystoma mexicanum* Cope, *Salamandra salamandra* (L.), *Bufo bufo* Laur., *Rana temporaria* L., *Rana esculenta* L.], un Dipneuste (*Protopterus annectens* Owen), des Téléostéens (*Cyprinus carpio* L., *Gobius minutus* L., *Gasterosteus aculeatus* L., *Labrus maculatus* Bl.) et un Sélacien (*Scylliorhinus canicula* Leach). Des cellules pourvues des caractères morphologiques généraux et des particularités histochimiques des macrothyréocytes ont pu être identifiées chez toutes les espèces énumérées, à l'exception des Téléostéens.

L'emplacement des macrothyréocytes est le plus souvent intra-épithélial ou sous-épithélial, rarement parafolliculaire chez les Oiseaux examinés; chez les Reptiles, les macrothyréocytes sout pour ainsi dire toujours intra-épithéliaux; il en est de même chez le Sélacien étudié ici. Chez les Batraciens et chez le Dipneuste mentionnés ci-dessus, on rencontre des macrothyréocytes intra-épithéliaux, sous-épithéliaux et parafolliculaires.

Les caractères généraux de ces cellules rappellent ceux qui ont été décrits à propos des cellules parafolliculaires de la glande thyroïde des Mammifères.

Leur taille est plus grande que celle des cellules épithéliales banales, leurs noyaux sont volumineux, centraux ou excentriques, à chromatine assez clairsemée et disposée en mottes fines, ce qui distingue d'emblée les macrothyréocytes des cellules de Langendorff.

Le produit de sécrétion, qui existe en quantité variable suivant les stades du cycle sécrétoire, se présente sous des aspects assez divers. Chez les Oiseaux, on rencontre le plus souvent des macrothyréocytes dont le cytoplasme est « vacuolisé » et ne contient que de rares gouttelettes de produit de sécrétion; les cellules parafolliculaires très riches en produit de sécrétion sont rares. Chez les Reptiles, le produit élaboré dans le cytoplasme des macrothyréocytes forme assez souvent une grosse flaque, le noyau étant repoussé à l'un des pôles de la cellule. Chez les Batraciens, chez le Dipneuste et chez le Sélacien étudiés ici, les grains de sécrétion des cellules parafolliculaires sont rarement confluents. On rencontre, chez toutes les espèces, des macrothyréocytes à peu près entièrement vidés de produit de sécrétion et dont le cytoplasme a une structure aréolaire.

L'acidophilie du produit de sécrétion des macrothyréocytes est aussi forte chez les espèces examinées en vue de ce travail que chez les Mammifères. La cyanophilie, constatée chez le Chien après mise en œuvre de la méthode de Mann ou de l'Azan est, toutefois, moindre.

Quant aux caractères histochimiques du produit de sécrétion, on retrouve la réactivité nette à l'égard de la méthode à l'acide periodique-Schiff, bien établie chez les Mammifères et la présence de composantes glucidiques est rendue vraisemblable par le résultat de l'acétylation réversible. L'absence de toute métachromasie et de toute affinité pour le bleu alcian montre qu'il ne s'agit pas de mucopolysaccharides acides, mais probablement de mucopolysaccharides neutres ou de glycoprotéines au sens large du terme. Par ailleurs, la présence, dans le produit de sécrétion, d'une composante protidique est attestée par les résultats fortement positifs que donnent la réaction à l'alloxane-Schiff et la tétrazoréaction. Des protides sulfhydrilés existent en quantité suffisante pour que la réaction au ferricyanure ferrique et celle au 2.2′-dihydroxy-6.6′-disulfure de dinaphtyle confèrent au produit de sécrétion des macrothyréocytes une teinte tranchant nettement sur le fond de la préparation. La présence de glycoprotéines et celle de protides sulfhydrilés permettent d'interpréter l'apparition, après oxydation permanganique en milieu acide, d'une forte affinité du produit de sécrétion des macrothyréocytes pour la fuchsine-paraldéhyde.

On retrouve donc, chez les espèces étudiées, les caractères histochimiques signalés à propos du produit de sécrétion des cellules parafolliculaires de la glande thyroïde des Mammifères ([1]), ([5]). Il y a lieu de remarquer que le contraste entre les macrothyréocytes et les cellules épithéliales banales n'est pas aussi fort chez les Sauropsidés et chez les Anamiotes que chez les Mammifères. En effet, des granulations pourvues des affinités tinctoriales et des caractères histochimiques qui viennent d'être signalés, existent très

souvent au pôle apical des cellules thyroïdiennes banales et les formes de transition entre ces cellules d'une part, les macrothyréocytes caractéristiques d'autre part, ne sont pas rares. Ce fait représente un argument en faveur de la conception suivant laquelle le macrothyréocyte serait un stade normal du cycle fonctionnel de la cellule thyroïdienne ([4]).

Des macrothyréocytes indiscutables n'ont pas pu être mis en évidence chez les Téléostéens, mais ce résultat négatif ne repose que sur l'examen d'un très petit nombre d'individus (trois de chaque espèce) et l'étude d'un matériel plus nombreux serait nécessaire avant de conclure.

Quant aux relations entre l'abondance des macrothyréocytes et l'activité thyroïdienne, la notion d'une abondance particulière de macrothyréocytes dans les glandes qui fonctionnent activement peut être confirmée; chez les Sauropsidés et chez les Anamniotes comme chez les Mammifères, les cellules parafolliculaires sont d'autant plus nombreuses que les signes histologiques d'activité thyroïdienne sont plus nets.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) W. BARGMANN in *Möllendorffs Hdbch. mikr. Anat.*, 6-2, 1939, p. 2-136.
([2]) W. SANDRITTER et K. H. KLEIN, *Frankfurter Z. Pathol.*, 65, 1954, p. 204-218.
([3]) F. EHRENBRAND, *Z. mikr.-anat. Forsch.*, 60, 1954, p. 337-354.
([4]) D. B. KROON, *Acta anatomica*, 37, 1958, p. 76-104.
([5]) M. GABE, *Acta anatomica*, 38, 1959, p. 332-344.
([6]) J. NONIDEZ, *Amer. J. Anat.*, 49, 1932, p. 479-495.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,
105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

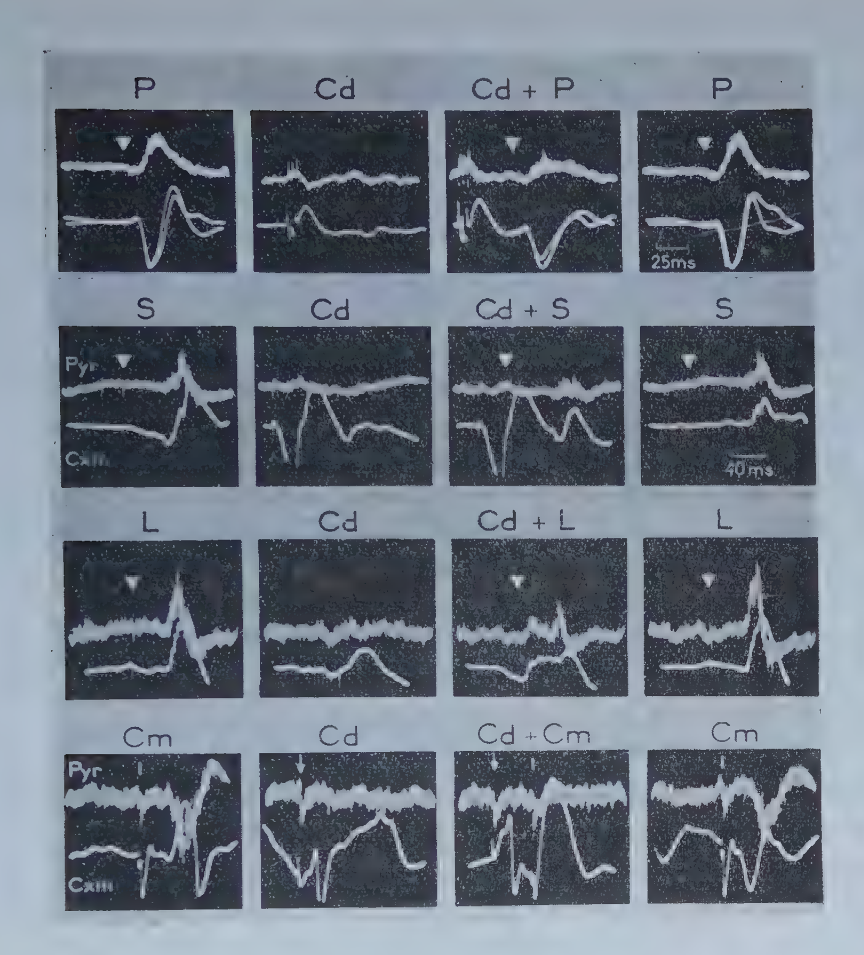
NEUROPHYSIOLOGIE. — *Action suppressive du noyau caudé sur la réactivité réflexe du système pyramidal chez le Chat.* Note (*) de MM. **Pierre Buser**, **Horacio Encabo** et **Pinchas Borenstein**, présentée par M. Robert Courrier.

On sait que chez l'animal en narcose profonde au chloralose et, dans une moindre mesure, sur la préparation curarisée non anesthésiée, des stimulations extéroceptives diverses — somatiques, visuelles, acoustiques — ainsi que la stimulation électrique d'un certain nombre de noyaux thalamiques, sont susceptibles de provoquer par réverbération au niveau de l'écorce motrice, des décharges corticifuges dans le tractus pyramidal ([1]) à ([5]). En utilisant dès lors comme témoin fonctionnel la réactivité corticospinale aux stimulus « réflexogènes » (d'origine périphérique ou centrale), nous avons cherché si l'action « inhibitrice » du noyau caudé, souvent objectivée par ses effets sur les phénomènes moteurs ([6]) à ([12]), ou électrocorticaux ([13]) ([14]), se trouvait confirmée dans le cas particulier de la mise en jeu réflexe du tractus pyramidal.

Ces expériences sont effectuées sur préparations soit profondément anesthésiées au chloralose, soit non anesthésiées, curarisées puis placées sous respiration artificielle. L'exploration oscillographique porte simultanément sur le cortex moteur et sur le tractus pyramidal correspondant. dans ce dernier cas par électrodes bipolaires introduites au niveau bulbopontique. Les stimulations périphériques sont du type courant (choc électrique appliqué à la patte, illumination brève, son bref); les stimulations électriques centrales (thalamiques et caudées) sont appliquées par électrodes bipolaires stéréotaxiques. Les dispositifs de stimulation et de dérivation relèvent de l'équipement neurophysiologique habituel.

Résultats. — Sur l'un ou l'autre type de préparation, la stimulation de la tête du noyau caudé par choc isolé, ou à cadence lente, évoque, on le savait déjà ([15]), ([16]), ([17]), des réponses d'allure variable, souvent négatives ([18]), au niveau du cortex ipsilatéral moteur, mais qui ne s'accompagnent ([17]) d'aucune activation notable du tractus pyramidal correspondant (*fig.*, Cd); en somme la réaction du cortex moteur à une volée d'origine caudée apparaît qualitativement différente de celle que peuvent susciter des influx afférents d'origine soit périphérique, soit thalamique.

La stimulation caudée, qui n'active donc pas elle-même le tractus pyramidal, nous est apparue par contre susceptible de conditionner, dans le sens d'une suppression, l'effet d'une volée afférente au cortex moteur normalement évocatrice d'une décharge pyramidale. C'est ce que nous paraissent bien illustrer des expériences dans lesquelles l'incitation réflexogène, périphérique ou thalamique, isolément efficace (*fig.*, P, S, etc.) est précédée, à intervalle de 50 ms environ, par une stimulation électrique, par choc isolé ou par salve brève, de la tête du noyau caudé (*fig.*, Cd + P,



Exemples de suppression, par stimulation de la tête du noyau caudé, de décharges pyramidales réverbérées d'origine périphérique ou centrale.

Sur chaque cliché, dérivation simultanée dans une pyramide pontique (tracé supérieur) et sur le cortex moteur correspondant (tracé inférieur). La stimulation électrique conditionnante sera toujours appliquée sur le noyau caudé ipsilatéral.

Trois premières lignes : Conditionnement, dans trois expériences différentes, des décharges pyramidales suscitées par des stimulations périphériques sur préparations chloralosées (P, choc électrique à la patte postérieure ipsilatérale; S, clic bref; L, éclair).

Premier groupe de clichés (P, S ou L) : existence, dans chaque cas, d'une réponse à la stimulation sensorielle isolée (celle-ci repérée par un triangle).

Deuxième groupe de clichés (Cd) : existence d'une réponse corticale à la stimulation électrique, isolée ou par salve, de la tête du noyau caudé, mais absence de décharge pyramidale caractéristique.

Troisième groupe de clichés (Cd + P, Cd + S, Cd + L) : suppression plus ou moins complète de la décharge pyramidale lorsque le stimulus sensoriel est précédé par une stimulation du caudé. Destinée variable de la réponse sensorielle corticale.

Quatrième groupe de clichés (P, S ou L) : contrôles consécutifs de l'effet de la stimulation sensorielle à nouveau appliquée isolément.

Quatrième ligne : Préparation curarisée non anesthésiée.
Cm : Réponses pyramidale et corticale à la stimulation du centre médian ipsilatéral.
Cd : Effet cortical et absence d'effet pyramidal de la stimulation de la tête du noyau caudé ipsilatéral.

Cd + Cm : Suppression de la décharge réflexe à la stimulation du centre médian, par précession de la stimulation du caudé.
Cm à droite : Contrôle.

Cd + S, etc.). Au sujet de la nature de ce phénomène, que nous désignons provisoirement par suppression, tout indique qu'il s'agit d'une inhibition. Toutefois, la réalité d'un tel processus reste à démontrer et le niveau du névraxe où il s'exerce à identifier.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) E. D. ADRIAN et G. MORUZZI, *J. Physiol.*, London, 97, 1939, p. 153-199.

(2) Y. M. LIU et E. SHEN, *Acta Physiol. Sinica*, 22, 1958, p. 126-130.

(3) P. BUSER et P. ASCHER, *Arch. ital. Biol.*, 98, 1960, p. 123-164.

(4) J. M. BROOKHART et A. ZANCHETTI, *E. E. G. clin. Neurophysiol.*, 8, 1956, p. 427-444.

(5) A. ARDUINI et D. G. WHITLOCK, *J. Neurophysiol.*, 16, 1953, p. 430-436.

(6) F. A. METTLER, H. W. ADES, E. LIPMAN et E. A. CULLER, *Arch. Psychiat. Neurol.*, 41, 1939, p. 984-995.

(7) K. AKERT et B. ANDERSON, *Acta physiol. scand.*, 22, 1951, p. 281-298.

(8) R. HODES, S. M. PEACOCK et R. G. HEATH, *J. comp. Neurol.*, 94, 1951, p. 381-408.

(9) J. P. SEGUNDO, E. F. MIGLIARO et J. A. ROIG, *J. Neurophysiol.*, 21, 1958, p. 391-399.

(10) K. SASAKI, A. NAMIKAWA et M. MATSUNAGA, *Jap. J. Physiol.*, 10, 1960, p. 403-413.

(11) J. R. STEVENS, C. KIM, S. KOREA et P. D. MAC LEAN, *Arch. Neurol.*, 4, 1961, p. 47-54.

(12) E. A. SPIEGEL et E. G. SZEKELY, *Arch. Neurol.*, 4, 1961, p. 55-66.

(13) W. UMBACH, *Arch. Psychiat. Neurol.*, 199, 1959, p. 553-572.

(14) R. SPEHLMANN, O. D. CREUTZFELDT et R. JUNG, *Arch. Psychiat. Neurol.*, 201, 1960, p. 332-354.

(15) T. SHIMAMOTO et M. VERZEANO, *J. Neurophysiol.*, 17, 1954, p. 278-288.

(16) N. STOUPEL et C. TERZUOLO, *Acta Neurol. Belg.*, 54, 1954, p. 239-248.

(17) D. P. PURPURA, E. M. HOUSEPIAN et H. GRUNDFEST, *Arch. ital. Biol.*, 96, 1958, p. 145-167.

(18) En dérivation corticale monopolaire.

(*Laboratoire de Neurophysiologie comparée,*
Faculté des Sciences, Paris.)

ENDOCRINOLOGIE COMPARÉE. — *Corpuscules de Stannius et reproduction chez l'Anguille mâle.* Note (*) de Mlle **Madeleine Olivereau**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'hypertrophie et les signes histologiques et histochimiques d'une stimulation des corpuscules de Stannius de l'Anguille ♂ mûre après un traitement par les prolans (eau de mer) ou la TSH (eau douce) sont décrits. Une hypothèse est émise selon laquelle ces organes joueraient un rôle au cours de la reproduction, peut-être dans la régulation du métabolisme hydrominéral.

La fonction des corpuscules de Stannius reste très discutée. Si certains auteurs [1], [2] n'ont pu y déceler de corticostéroïdes, Fontaine et Leloup-Hatey [3] ont mis en évidence la présence de quantités notables d'hydrocortisone et de corticostérone chez *Salmo salar*, et des variations de leur ascorbie [4] en relation avec la reproduction. Leur structure n'est pas nettement modifiée après hypophysectomie, corticotrophine (ACTH) [5], [6], mais Rasquin [7] signale une variation de leurs phospholipides en relation avec les processus d'osmorégulation chez *Astyanax mexicanus*. Décrivons ici leur aspect chez les anguilles ♂, fluentes, soit après injection de prolan [technique de Fontaine [8]], en eau de mer à 23°C, soit après injection d'hormone thyréotrope [TSH, [9], [17]] en eau douce à 21°C, le poids des animaux variant de 22 à 75 g.

Chez l'Anguille argentée ♂, en eau douce, les corpuscules sont composés de cellules groupées en petits follicules avec une lumière centrale renfermant des gouttelettes de glycogène. Elles contiennent de fines granulations mucopolyosidiques colorables par l'acide périodique-Schiff (PAS), le bleu d'aniline, le bleu d'alizarine, et d'abondants phospholipides, un noyau ovale, un nucléole peu visible. Le volume des deux corpuscules varie de 0,26 à 0,75 μl/100 g.

Chez les anguilles en eau de mer, nous retrouvons la raréfaction des phospholipides signalée chez *Astyanax* [7]. Peu modifiée au début, leur structure folliculaire tend à évoluer vers celle de cordons compacts au centre de l'organe, après cinq mois, sans variation nette de volume; les animaux sont flasques.

Chez les neuf ♂ mûrs injectés de prolan en eau de mer, on note une certaine hypertrophie des corpuscules, le volume variant de 1,05 à 2,23 μl/100 g. Des cellules claires, prismatiques, disposées perpendiculairement aux cloisons conjonctives, ont un cytoplasme peu colorable et l'apex parfois vacuolisé, d'autres encore riches en mucopolyosides, fusiformes ou triangulaires, non colorables par le bleu alcian, sont plutôt centrales, réparties sans ordre ou en tourbillons; elles n'ont pas les caractères dégénératifs décrits chez l'Anguille âgée [11] ou chez *Oncorhynchus* [2]. Les noyaux ronds et clairs renferment un gros nucléole; il y a quelques

mitoses. La lumière centrale réduite conserve des traces de glycogène.

Chez les 11 anguilles injectées de TSH en eau douce, fluentes, l'hypertrophie est très marquée (volume variant de 1,7 à 4,06 µl/100 g), sans relation étroite avec le rapport gonosomatique (RGS : 1,5 à 8,22). Les follicules sont beaucoup plus grands ou remplacés par des cordons anastomosés et massifs, avec de volumineuses cellules palissadiques périphériques ou disposées en rosace au centre. Le cytoplasme de toutes ces cellules est très clair, réagit négativement avec le PAS et les bleus acides, le glycogène est rare ou absent. Les mitoses sont souvent nombreuses, jusqu'à 10-12 par coupe. Les lipides soudanophiles, peu abondants chez les témoins, présentent une augmentation notable qui peut être reliée à la vacuolisation cellulaire. Les phospholipides deviennent rares. Cette décharge, signalée dans la surrénale du Rat ([12]) après injection d'ACTH, traduit une stimulation cellulaire. L'interprétation de Rasquin ([7]) selon laquelle leur accumulation indique une activation, reste donc discutable, du fait aussi qu'elle s'observe après des traitements très variés. L'activité mitotique et la disposition palissadique des cellules bordantes hypertrophiées apparaissent après six à huit injections de TSH. Or, après ce délai, les cellules gonadotropes de l'hypophyse sont en cours de multiplication et de différenciation, mais leur activité sécrétrice et excrétrice paraît encore réduite, sinon nulle. L'organe de Syrski évolue déjà en testicule.

Nous avons cherché à reproduire ces modifications : la prolactine détermine seulement une activité mitotique temporaire; l'ACTH augmente passagèrement les mucopolyosides de certaines cellules, stimule un peu l'activité mitotique et en 15 jours la structure cordonale compacte est esquissée, mais l'ACTH utilisée s'est révélée fortement thyréostimulante chez l'Anguille, et cette contamination probable ne permet pas de conclure à une action de l'ACTH. Une thyroxinisation de 45 jours reste aussi sans effet net sur les gonades et la structure des corpuscules. L'hyperactivité décrite paraît donc liée à la reproduction car elle s'observe après deux traitements différents, mais ce lien est délicat à préciser.

On sait que chez les Salmonidés l'hyperthyroïdie s'accompagne d'une chute du chlore du muscle ([13]) et que la thyroxinisation augmente son excrétion, surtout lors du jeûne; ceci s'observe en eau douce et persiste, atténué, en eau de mer diluée ([14]). Le frai coïncide aussi avec une chute du chlore et une élévation de la teneur en eau du muscle ([15]). Chez l'Anguille ♀, une hypochlorémie, divers signes de déminéralisation, une augmentation de la teneur en eau du muscle et du coefficient lipocytique et une activation thyroïdienne accompagnent certaines valeurs élevées du RGS ([10]). En eau douce, l'injection d'urine de Femme enceinte au ♂ argenté élève aussi la teneur en eau du muscle et O. Callamand rappelle les observations de Pérard sur le « Congre caoutchouc », ♀ mûres dont les tissus sont très riches en eau.

Or, l'Anguille ♂ mûre en eau de mer possède une chair flasque; chez

le ♂ mûr en eau douce, la thyroïde est extrêmement stimulée et la flaccidité des tissus très accusée, la maturité sexuelle et la nature du traitement intervenant toutes deux pour provoquer vraisemblablement une perte de chlore et une rétention d'eau tissulaire, en plus de l'action du jeûne complet et d'une température élevée favorisant sa déminéralisation (10). L'hypothèse suivante peut être formulée : l'hypertrophie des corpuscules, plus marquée en eau douce, suggère qu'ils peuvent jouer un rôle dans la lutte contre le déséquilibre hydrominéral lié à la reproduction. Cette hyperactivité est à rapprocher de celle simultanément observée au niveau de l'interrénal antérieur du ♂ mûr, plus intense également en eau douce, et accompagnée de modifications histochimiques. Cette hypothèse est voisine de celle émise par Fontaine et Leloup-Hatey (3) selon laquelle les corpuscules de Stannius pourraient être l'homologue de la zone glomérulaire corticosurrénalienne; elle reste à vérifier, rappelons toutefois que leur ablation est suivie d'œdème avec perte de sodium chez *Sicyases* [(16) et Communication personnelle].

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) J. G. Phillips et M. J. Mulrow, *Nature*, 184, 1959, p. 558.
(2) P. Ford, *Comparative Endocrinology*, A. Gorbman, 1958, p. 728-734.
(3) M. Fontaine et J. Leloup-Hatey, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 468-469.
(4) M. Fontaine et J. Hatey, *J. Physiol.*, 47, 1955, p. 725-730.
(5) P. Rasquin, *J. exper. Zool.*, 117, 1951, p. 317-357.
(6) W. Chavin, M. Olivereau, *Comparative Endocrinology*, 1958, p. 733.
(7) P. Rasquin, *Biol. Bull.*, 111, 1956, p. 399-409.
(8) M. Fontaine, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1312.
(9) M. Olivereau, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3660.
(10) O. Callamand, *Ann. Inst. Océan.*, 21, 1943, p. 361-440.
(11) G. Bobin, *Arch. Zool. exper. Gen.*, 86, 1949, p. 1-7.
(12) E. G. Rennels, *Anat. Rec.*, 112, 1952, p. 509-528.
(13) M. Fontaine, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2477.
(14) M. M. Baraduc, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 303-305.
(15) M. Fontaine, résultats inédits.
(16) F. F. Vargas et J. B. Concha, *Invest. Zool. Chil.*, 3, 1957, p. 88-95.
(17) TSH Parke-Davis (Detroit), 2,5 ou 5 U. USP/mg par jour ou tous les deux jours; elle est contaminée par des hormones gonadotropes.

Prolactine Armour NIH PS 3 ovine, injection quotidienne de 1 mg.

ACTH cortrophine endopancrine renfermant moins de 5 mU. USP de TSH par unité Sayers d'ACTH évalués sur le Rat, 12,5 ou 25 U. I. par jour.

(Laboratoire de Physiologie de l'Institut Océanographique, Paris.)

NUTRITION. — *Modifications corporelles entraînées par l'anabolisme gravidique chez la Truie.* Note (*) de MM. **Emmanuel Salmon-Legagneur** et **Raymond Jacquot** [1], présentée par M. Robert Courrier.

Au cours de la gestation la Truie présente un anabolisme important. Celui-ci s'accompagne toutefois d'une diminution relative des tissus riches en graisse et de certains organes de la cavité abdominale.

La réalité de l'anabolisme gravidique a été clairement montrée pour un certain nombre d'espèces [2]. Toutefois cet anabolisme n'a été jusqu'à présent que peu étudié chez le Porc. Or, ce phénomène pourrait prendre un relief particulier chez cette espèce multipare dont la rapidité de croissance et l'aptitude à la lipogenèse sont par ailleurs bien connues. Nous avons voulu préciser ce point et, à cet effet, nous avons utilisé 40 truies adultes de race Yorkshire Large White, pesant en moyenne 200 kg au moment de l'accouplement. Toutes ces truies avaient déjà porté au moins une fois et recevaient pendant toute l'expérience une même nourriture équilibrée distribuée *ad libitum*. Après une période de restauration de 20 jours depuis le dernier sevrage, ces truies étaient fécondées et réparties en cinq lots de huit truies pesant un même poids moyen au temps 0 de l'expérience (accouplement). Ces animaux étaient ensuite sacrifiés à différents stades de gestation. L'un des lots sacrifié au temps 0 servait de témoin initial. Un deuxième lot témoin de huit truies non gestantes, d'un poids moyen de 238 kg, était en outre constitué *a posteriori*; il était destiné à comparer la composition corporelle de truies en fin de gestation, déduction faite du contenu de l'utérus, à celle de truies non gestantes de même poids.

Anabolisme gravidique global. — Par rapport au poids initial, les truies en fin de gestation (101e jour) présentent un gain total de 52 kg qui se répartit ainsi : 14,9 kg pour les produits de la conception (fœtus, placenta), soit 29 % du gain total, et 37 kg pour la mère, soit 71 % du bénéfice. L'essentiel du gain maternel (30 kg) concerne la carcasse (muscle, os, graisse).

Ainsi, non seulement la Truie gravide est capable de réaliser à son profit des gains substantiels mais encore, contrairement à ce qu'ont pu penser certains auteurs [3], [4], ce bénéfice corporel propre peut excéder très largement celui des produits de la conception et des organes de reproduction proprement dits (utérus). Ce phénomène prend toute son importance lorsque la comparaison est faite non plus sur le plan pondéral, mais sur la base de l'énergie ou de l'azote retenus. Dans notre expérience, le calcul montre que 94 % de l'énergie et 75 % de l'azote retenus au cours de la gestation l'ont été au profit de l'organisme maternel. Ces résultats concordent parfaitement avec ceux que nous avions pu observer sur la Ratte [5].

Évolution. — Au cours de la gestation, les différentes masses corporelles présentent des variations, comme le montre le tableau suivant :

	Témoins. non gestants.		Gestantes. Stades de gestation.			
			22 jours.	49 jours.	77 jours.	101 jours.
Poids vif (kg)	200	238	214,2	225,1	237,0	252,0
Carcasse éviscérée (kg)	163,4	193,5	167,8	177,5	185,6	193,5
Utérus (kg)	1,4	1,6	2,2	3,0	4,2	5,0
Fœtus (kg)	0	0	0,1	0,4	5,4	10,9
Placenta (kg)	0	0	0,1	1,0	2,3	2,6
Liquides (kg)	0	0	1,8	3,6	2,3	2,1
Appareil respiratoire (kg)	2,8	3,3	2,8	2,8	3,1	3,1
Foie (kg)	2,4	3,0	2,8	2,9	2,7	2,9
Estomac (kg)	1,2	1,3	1,2	1,2	1,3	1,2
Intestins (kg)	5,8	6,8	6,3	6,2	5,8	6,1
Mésentère + Epiploon (kg)	2,9	4,1	2,7	2,8	3,3	3,1
Gras périrénal (kg)	6,6	8,4	6,8	6,7	6,5	6,0
Gras dorsal (demi-bardière) (kg)	13,4	18,4	14,2	17,0	17,0	16,1

L'augmentation régulière du poids vif résulte essentiellement du développement de la carcasse, qui apparaît dès les premiers stades de gestation, et de l'utérus gravide (utérus et fœtus), dont l'importance s'accroît surtout en fin de gestation. Par contre, on note très peu de variations pour la plupart des autres viscères. Il arrive même que certains organes chargés de graisse, comme les tissus périrénaux, présentent une certaine diminution dès le début de la gravidité et que d'autres, comme les dépôts sous-cutanés dorsaux (bardière) accusent une baisse pendant le dernier quart de la gestation après s'être accrus au début. Cette évolution tout à fait particulière du compartiment lipidique corporel de la Truie gestante est à rapprocher de celle signalée chez la Ratte [2], [6].

Composition relative des gestantes. — Par rapport à des témoins non gestants de même poids, on constate chez la Truie gestante certaines modifications corporelles.

On note en premier lieu que, pour un même poids éviscéré, il y a moins de tissu adipeux chez la gestante. Par exemple, les tissus gras sous-cutanés accusent une diminution de 12 % et les tissus gras internes une diminution de 26 %. Par ailleurs, si certains organes, comme l'utérus, ont un développement important chez la gestante (+ 3,4 kg), cette augmentation est compensée par une diminution des autres organes de la cavité abdominale. Le poids de l'intestin diminue de 11 %, celui de l'estomac de 7 % et celui du mésentère de 28 %. En valeur absolue, il y a équilibre entre l'augmentation de l'utérus et la diminution des autres viscères.

Conclusions. — La gestation s'accompagne chez la Truie d'une prise de poids importante, dont la majeure partie est affectée à la constitution de tissus corporels. Cet anabolisme gravidique a lieu tout au long de la gestation, mais affecte très peu le développement de certains organes

(organes de la cavité abdominale) qui présentent même, en valeur relative, une diminution par rapport à des témoins non gestants. De même, si en valeur relative la Truie gravide en fin de gestation est moins grasse que la Truie témoin de même poids, ceci semble résulter du faible taux de dépôt des lipides au cours de la gestation et aussi d'une mobilisation de ces lipides en fin de gestation.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) Avec la collaboration technique de J. Rettagliati et A. Kmoisant.

(2) G. Bourdel, *Thèse*, Paris, 1960.

(3) H. H. Mitchell, W. E. Carroll et T. S. Hamilton, *Bull. Agr. Exp. Sta.*, 1931, p. 375.

(4) J. Moustgaard, *Reproduction in domestic animals*, Acad. Press, London, 1958.

(5) E. Salmon-Legagneur, J. Périsse et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1921.

(6) G. H. Beaton, J. Beare, M. H. Ryu et E. N. Mc Henry, *J. Nutrit.*, 54, 1954, p. 291.

(*Station de Recherches sur l'Élevage du C. N. R. Z.,*
Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise
et *Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S.,*
Bellevue, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE. — *Le mécanisme normal de la mitose pendant la segmentation de l'œuf d'Urodèle.* Note (*) de M. **Paul Sentein**, présentée par M. Robert Courrier.

Le mécanisme des mitoses de segmentation révèle une série de transformations intriquées, plusieurs changements d'activité des centrioles, qui se reflètent dans l'état des centrosphères, et dans l'attraction ou la répulsion de la chromatine, une rotation à 90° du noyau à la prophase, enfin des relations complexes entre les asters, le cytosquelette et le cortex. La plupart des phénomènes apparus rapidement sont préparés un certain temps à l'avance.

Le cycle de la seconde mitose de segmentation dans les œufs de *Pleurodeles waltlii* Michah., fixés, coupés et colorés suivant nos méthodes [1], révèle une intrication de phénomènes complexes assez mal connus.

1. *Entre la fin de la première télophase et la fin de la prophase suivante.* — A. Le *noyau* subit d'abord un *étirement* (0 à 15 mn après le premier présillon) (*fig.* 1 et 2), puis un *gonflement* (15 à 35 mn) (*fig.* 3 et 4), enfin un aplatissement du côté des pôles (*fig.* 5 et 6), témoin d'une période de *répulsion* (35 à 45 mn). Les deux dernières périodes se chevauchent plus ou moins suivant les cas (cf. *fig.* 4 et 5). Le gonflement n'est que la continuation de l'hydratation télophasique, facteur de la fusion des « caryomères » et des « gonomères ». Pendant la prophase une *rotation à 90° du noyau*, par rapport au nouvel axe polaire (cf. *fig.* 2, 3, 5 et 6), amène les gonomères et par conséquent les futurs chromosomes dans une position telle que dans la prochaine métaphase, les centromères soient déjà « coorientés » par rapport aux deux nouveaux pôles, le nouvel axe mitotique étant à 90° du précédent. Ce fait illustre clairement la *continuité de position* des chromosomes dans le noyau, puisque c'est ce dernier qui se met en place et non les chromosomes qui se déplacent à l'intérieur du noyau. A la fin de la prophase, le suc nucléaire s'éclaircit brusquement et devient moins bleu par le bleu de méthyle (*fig.* 6), tandis que les chromosomes, rouges par la safranine, apparaissent distinctement et qu'il se forme un réseau non chromatique, également coloré par le bleu de méthyle (« réseau bleu »).

B. Les *centrosphères* sont allongées suivant l'axe mitotique chaque fois qu'il y a attraction, parfois obliques quand elles sont retenues en dehors de l'axe du noyau par des desmoses (0 à 5 mn) (*fig.* 1), mais elles s'arrondissent quand l'attraction fait place à la répulsion (*fig.* 5 et 6); en même temps elles grossissent et s'enrichissent en matériel, tandis que l'aster se développe (cf. *fig.* 4, 5 et 6). La distance entre les pôles, qui s'est allongée depuis la division des centrosphères (fin de l'anaphase précédente) jusqu'au milieu de la prophase, *se raccourcit* à la phase de répulsion (*fig.* 5) ou tout au moins cesse de croître jusqu'à la deuxième partie de la métaphase.

2. La *prémétaphase* (45 à 50 mn) continue la phase de répulsion en ce qui concerne ces différents phénomènes. Le noyau tend à s'aplatir en galette et cette tendance augmentera dans les mitoses ultérieures, en même temps que la longueur moyenne des fuseaux diminuera. Une zone claire apparaît autour du noyau; les fibres du fuseau sont repoussées par l'issue du liquide à travers la membrane nucléaire (*fig.* 6). Ensuite cette dernière disparaît. La régression périphérique de l'appareil achromatique commence.

A l'intérieur du noyau les chromosomes, plaqués contre la membrane peuvent subir l'action des pôles. Le réseau bleu, qui s'en distingue mieux à ce moment, va participer à la formation de l'équateur du fuseau.

3. La *métaphase* (50 à 65 mn) peut être divisée en deux parties :

A. Au début (*fig.* 7), le fuseau est large, les centrosphères rondes, souvent plus denses à leur périphérie, les « formations chromatoïdes » ne sont pas attirées par les pôles.

B. A la fin (*fig.* 9), le fuseau est allongé et étiré, les centrosphères s'allongent aussi suivant l'axe mitotique, les formations chromatoïdes s'étalent, tendent à se dissocier et s'étirent vers les pôles en « grappes de raisins ».

Pendant cette deuxième partie de la métaphase, l'attraction anaphasique a déjà commencé; cependant, les chromosomes ne peuvent y répondre, parce que leurs centromères ne sont pas encore divisés. Mais il n'en est pas de même pour les formations chromatoïdes, qui ne sont pas retenues à l'équateur. *L'attraction vers les pôles précède donc la division des centromères et sans doute la détermine;* d'autre part, elle ne s'exerce pas spécifiquement sur eux.

Enfin la régression de l'appareil achromatique se poursuit (comparer *fig.* 2 à *fig.* 7, 8 et 9).

4. L'*anaphase* (65 à 75 mn) :

A. Pendant sa première partie l'allongement du fuseau continue, en même temps que la régression des asters par leur périphérie.

B. Pendant sa deuxième partie la régression des fibres gagne l'équateur du fuseau. De toutes façons, elle se fait par un pelotonnement de l'extrémité des fibres, comme des cheveux lorsqu'on les brûle.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Œuf coloré par la méthode de Flemming.

Fig. 2 à 9. — Œufs colorés par la safranine-bleu de méthyle-orange G et photographiés avec un filtre orangé (sauf *fig.* 8).

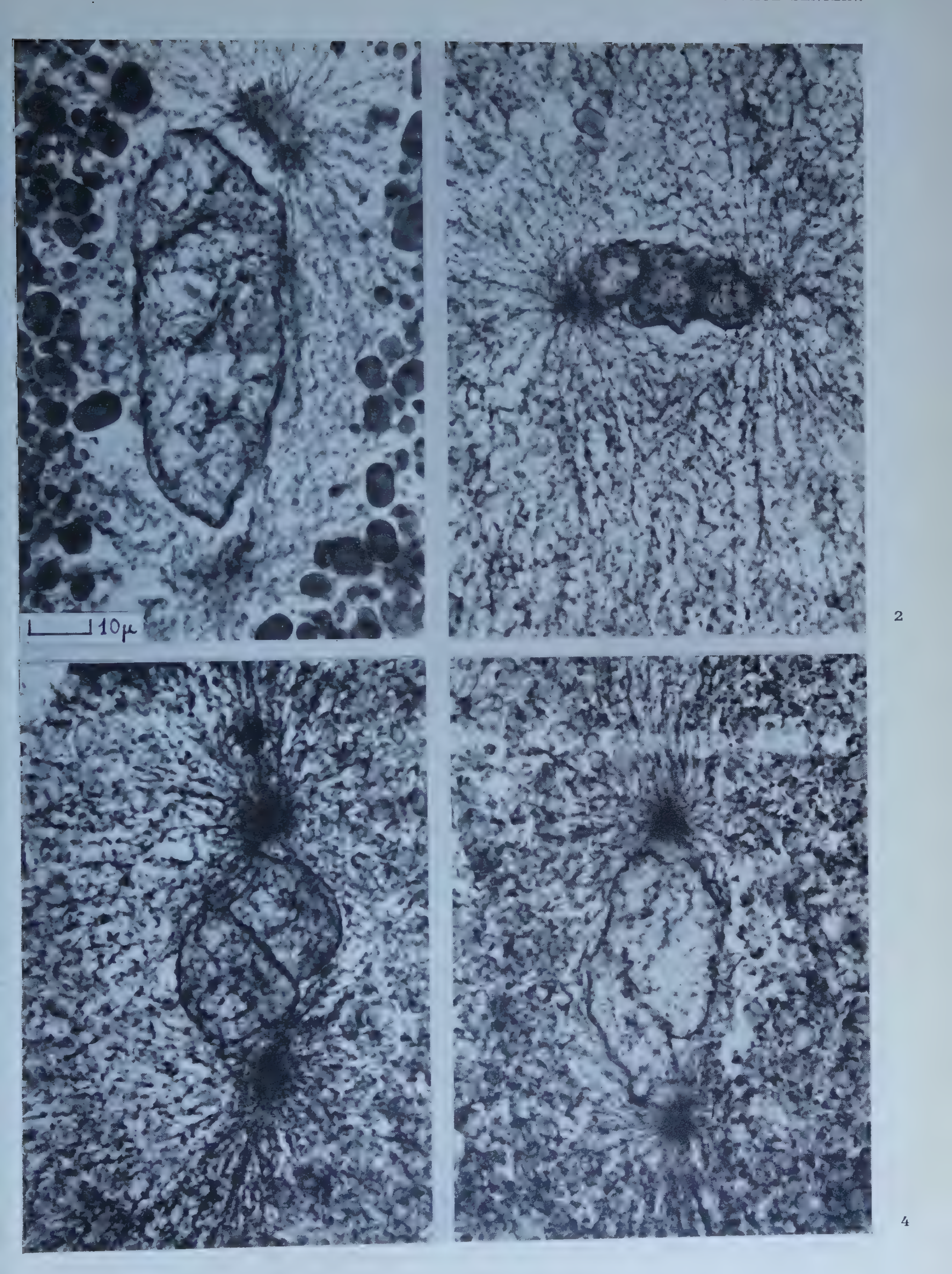
Fig. 2 à 9, même grossissement.

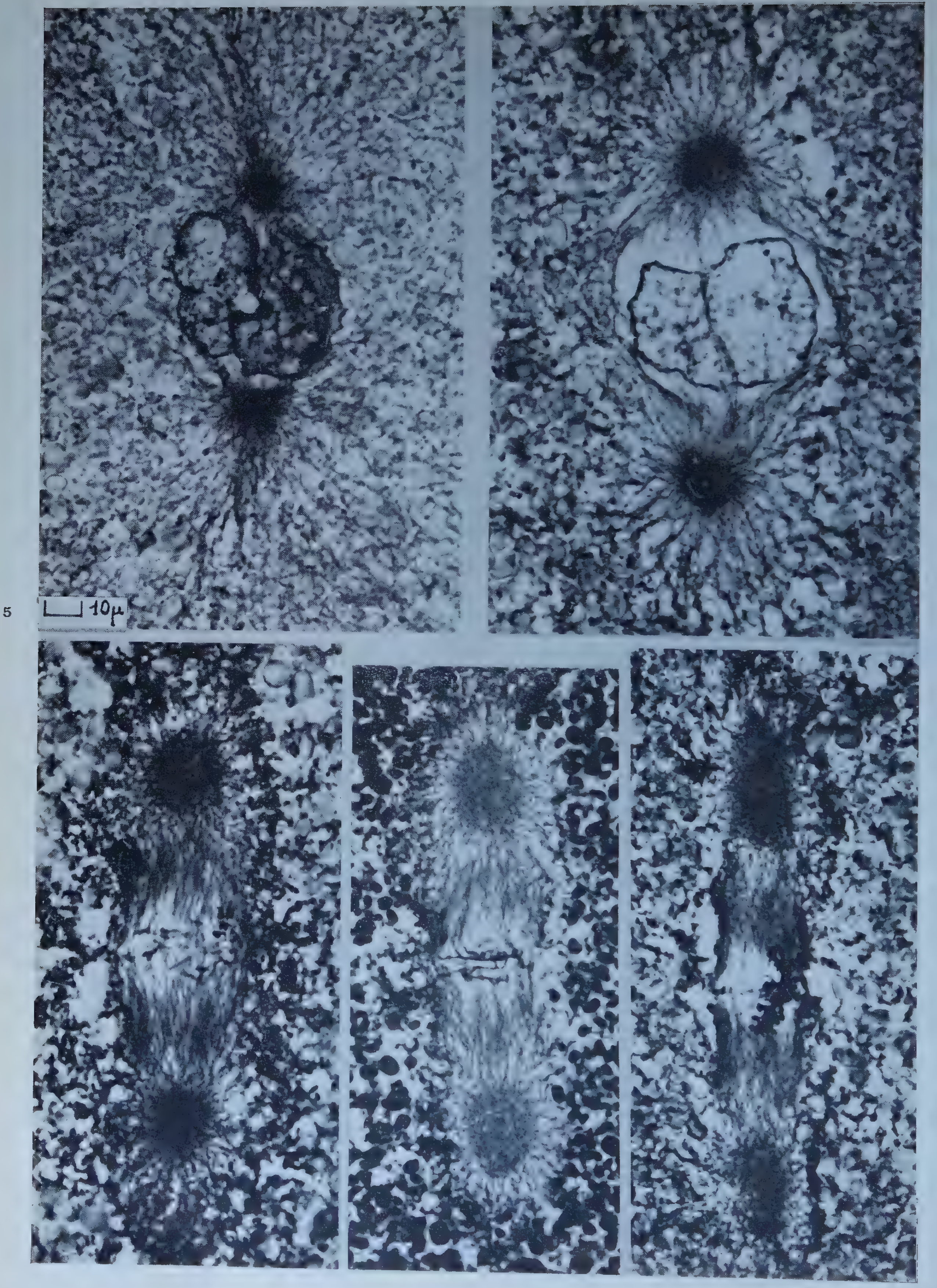
Fig. 1. — 5 mn, *période d'étirement*, début.

Fig. 2. — 15 mn, *période d'étirement*, caryomères et gonomères transversaux, fibres prolongées dans le vitellus et entrecroisées vers l'équateur.

Fig. 3. — 25 mn, *période de gonflement*, gonomères en train de tourner.

Fig. 4. — [illegible]0 mn, *fin du gonflement*, suc nucléaire plus clair, gonomères encore obliques.


10μ
2
4



5

7

8

9

Fig. 5. — 40 mn (œuf plus avancé) gonomères ayant terminé leur rotation, début de répulsion.
Fig. 6. — 45 mn, *début de prémétaphase.*
Fig. 7. — 45 mn, *début de métaphase*, zone de régression des fibres, cytosquelette en déconnexion.
Fig. 8. — 50 mn, *milieu de métaphase* (filtre vert).
Fig. 9. — 60 mn, *fin de métaphase.*

Il faut remarquer que la partie du fuseau qui s'est formée en dernier lieu aux dépens du « réseau bleu » est la partie équatoriale; c'est aussi la partie la plus labile, puisqu'elle régresse la première; cette régression précède et sans doute détermine l'apparition de la « zone claire » [1].

Pendant la régression les radiations astériennes perdent leurs connexions avec l'architecture du blastomère (*fig.* 7). Il existe en effet depuis l'anaphase précédente un *cytosquelette*, orienté par l'aster, très colorable par le bleu de méthyle (*fig.* 2). Ce cytosquelette peut perdre son orientation soit spontanément comme ci-dessus, soit artificiellement, quand il est inhibé par un antimitotique. Cette « déconnexion » est certainement en relation avec l'aplatissement de la membrane (« relaxation »), quand la formation du sillon est terminée, tandis que l'orientation du cytosquelette, qui recommence à l'anaphase, est liée à la « contraction » de la membrane au début de l'invagination du sillon (Dan) [2]. Cette « contraction » favorise l'ingression du sillon, dont l'induction est due à la montée vers le cortex du « mur vitellin » [1].

5. *A la télophase* (75 à 95 mn), l'hydratation des chromosomes reprend. Elle est favorisée par l'hydratation du matériel qui entoure la centrosphère (transformation de granules PAS-positifs en vésicules).

Chaque inversion de l'activité des pôles annonce donc à l'avance un nouvel événement : le changement attraction-répulsion (prophase) annonce l'équilibre équatorial de la métaphase, le changement inverse (fin de métaphase) annonce le début de l'anaphase, un étirement transversal de la sphère (fin d'anaphase) correspond au contact des centromères avec les pôles, qui semble suivi d'une sorte de décharge et annonce la nouvelle mitose. Chaque fois la centrosphère change de forme, et ces changements reflètent probablement les changements d'ultrastructure du centriole.

Les transformations rapides du noyau et de la membrane sont aussi *préparées un certain temps à l'avance :* rupture de la membrane nucléaire par la tension du noyau en fin de prophase (éclaircissement), hydratation des chromosomes par la vésiculisation des granules autour de la centrosphère, cytodiérèse par la formation du mur vitellin.

(*) Séance du 29 mai 1961.
(1) P. Sentein, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3130.
(2) K. Dan, *Intern. Rev. of Cytol.*, 9, 1960, p. 321.

(Laboratoire d'histologie, Faculté de Médecine, Montpellier.)

BIOLOGIE. — *L'activité inductrice du broyat d'embryon de Poulet au cours de la régénération des yeux de la Planaire* Polycelis nigra. Note (*) de MM. **Théodore Lender** et **Victor Deutsch**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Le broyat d'embryons de Poulet de 9 jours induit la régénération des yeux de *Polycelis nigra* en l'absence du cerveau. Le culot de la centrifugation à 20 000 t/mn est le plus actif.

Des travaux antérieurs (Lender, 1956) [1] ont montré que la régénération des yeux de la Planaire *Polycelis nigra* est induite par des organisines émises par le cerveau.

Pour disposer de quantités importantes de ces substances et pouvoir en faire l'étude, nous avons éprouvé le jus d'embryon de Poulet de 9 jours, connu comme stimulant la croissance des tissus.

Les yeux du bord latéral postérieur gauche de *Polycelis nigra* sont excisés sur une certaine longueur, ainsi que le cerveau. Ce dernier est opéré par la suite tous les deux ou trois jours. Les Planaires en expérience sont élevées à 20° dans un milieu préparé de la manière suivante. Des embryons de Poulet de 9 jours sont broyés dans l'eau à l'homogénéiseur « MSE ». Les broyats sont centrifugés à 50 000 t/mn pendant 20 mn pour éliminer les gros débris. Le surnageant est dilué avec de l'eau ordinaire de manière que 10 ml., milieu d'élevage pour quatre Planaires, contiennent le broyat d'un demi-embryon. La régénération des yeux dans le blastème marginal est suivie à la loupe binoculaire (G × 40). La présence ou l'absence du cerveau est contrôlée histologiquement, après fixation au milieu de Bouin, sur des coupes sériées de 5 μ, colorées à l'hématoxyline de Groat, associée au picro-indigo-carmin ou à l'éosine vert lumière.

Les résultats de l'expérience sont consignés dans le tableau I.

Tableau I.

Planaires en expérience.	Planaires en fin d'expérience.	Régénération d'yeux.	Délai de régénération.	Absence de cerveau régénéré.	Cerveau régénéré.	Fréquence des résultats positifs.
25	15	12	6 à 10 jours	11	1 (100 μ)	0,73

Le surnageant obtenu par centrifugation à 5 000 t/mn d'un broyat d'embryons de Poulet de 9 jours induit la régénération des yeux en l'absence du cerveau.

Un premier fractionnement du surnageant actif obtenu est opéré par centrifugation à 20 000 t/mn pendant 20 mn. Le milieu d'élevage est renouvelé chaque jour. De la streptomycine à 0,04 % (concentration finale) est ajoutée pour éviter les putréfactions. Des expériences préliminaires ont montré que la streptomycine n'influence pas le déroulement de la régénération.

Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Fraction utilisée.	Planaires en expérience.	Planaires en fin d'expérience.	Régénération des yeux.	Délai de régénération (jours).	Absence de cerveau régénéré.	Cerveaux régénérés.	Fréquence des résultats positifs.
Culot	24	20	19	5 à 9	16	3 { 130 μ, 155, 175 }	0, 8
Surnageant ...	24	16	4	5 à 7	3	1 (150 μ)	0,18

Les substances inductrices de la régénération des yeux se sont donc concentrées dans le culot de la centrifugation.

Ces résultats sont identiques à ceux obtenus avec les broyats de têtes de Planaires. Jusqu'à 10 000 t/mn, les organisines se concentrent dans le surnageant. Après centrifugation à 20 000 t/mn, le surnageant devient inactif et les organisines sont décelables dans le culot.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) TH. LENDER, *J. Embryol. exp. Morph.*, 4, 1956, p. 196-216.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N. Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action de la démécolcine sur la régénération hétéromorphique chez la Planaire marine* Cercyra hastata (*O. Schm.*). Note (*) de Mlle **Charlotte Thibaud**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

La Planaire triclade marine *Cercyra hastata* possède des facultés de régénération relativement limitées. La régénération antérieure ne s'observe que dans la région prépharyngienne. Quant à la régénération postérieure, elle est possible à tous les niveaux du corps; mais, aux niveaux les plus antérieurs, on observe de nombreuses anomalies. Immédiatement derrière les yeux, la régénération postérieure n'est normale que dans 5 % des fragments. 35 % ne régénèrent pas. Les autres fournissent, soit des régénérats incomplets sans pharynx (45 %), soit des têtes hétéromorphiques (15 %). Si la section transversale est pratiquée à égale distance des yeux et de la base du pharynx, on obtient 65 % de régénérations normales et 30 % de régénérations incomplètes sans pharynx avec ramifications intestinales en réseau irrégulier, mais pas d'hétéromorphose. A partir du niveau des ovaires, devant le pharynx, la régénération postérieure est normale dans presque tous les cas.

J'ai étudié sur cette régénération l'action de la démécolcine (désacétylméthylcolchicine) déjà utilisée par J. Doumain [1] sur *Dugesia subtentaculata* (Drap.), où son action s'est montrée analogue à celle de la colchicine, mais plus intense. *Cercyra* est beaucoup plus sensible que *Dugesia* et j'ai dû utiliser la dose de M/200 000. Les fragments, limités par une seule section transversale, ont été traités durant 24 h immédiatement après la section, puis replacés dans l'eau de mer normale.

Sur tous les fragments, qu'il s'agisse de la régénération antérieure ou postérieure, la démécolcine retarde notablement la cicatrisation, puis la croissance et la différenciation des régénérats : les durées correspondantes sont doublées ou triplées. De plus, on observe dans les fragments traités une particularité, qui est plus accentuée dans les régénérats postérieurs que dans les régénérats antérieurs : au début de sa croissance, le blastème affecte une forme bilobée avec échancrure centrale, qui ne semble pouvoir être attribuée à un retard de cicatrisation dans la région médiane. La forme du blastème se régularise par la suite, sauf dans les cas où le régénérat évolue vers l'hémihétéromorphose.

La démécolcine ne semble pas déterminer d'autre modification de la régénération antérieure. Elle exerce par contre une influence remarquable sur la régénération postérieure aux niveaux prépharyngiens, bien que la mortalité ne soit pas plus forte que dans les fragments non traités. Au niveau le plus antérieur, la régénération n'est jamais normale; la proportion de fragments qui ne régénèrent pas atteint 65 % et celle des hétéromorphoses de tête 25 %. Au niveau intermédiaire entre les yeux et les

ovaires, la fréquence des régénérats incomplets est sensiblement la même (30 %) que dans les témoins, mais on voit apparaître en grand nombre des hétéromorphoses de tête (33 %) et des hémihétéromorphoses (10 %). Dans ce dernier cas, la section produit d'un côté une tête, qui est d'abord asymétrique et, de l'autre côté, une queue qui peut acquérir un pharynx ou en rester dépourvue. A un niveau plus postérieur, j'ai encore obtenu une certaine proportion de têtes hétéromorphiques. L'hétéromorphose la plus postérieure a été observée sur une section passant entre les ovaires et le pharynx, alors que la souche régénérait un pharynx de polarité normale.

Ainsi, le traitement par la démécolcine augmente notablement la proportion des hétéromorphoses et hémihétéromorphoses au niveau le plus antérieur et provoque le développement de ces anomalies dans toute la région prépharyngienne à des niveaux du corps où elles n'apparaissent pas normalement. Ce résultat est à rapprocher de ceux qui ont été obtenus avec la colchicine par Mc Whinnie ([2]) sur *Dugesia dorotocephala*, avec la démécolcine par Kanatani ([3]) sur *D. gonocephala*, avec la colchicine et la démécolcine par Doumain ([1]) sur *D. subtentaculata*. Doumain a observé une augmentation de la fréquence des hétéromorphoses polaires de tête et la production d'hémihétéromorphoses antérieures et postérieures.

Il est possible que l'influence spécifique de la démécolcine sur l'hétéromorphose soit liée à son action antimitotique retardatrice de la croissance des régénérats. Quant à la production des hémihétéromorphoses, elle est très vraisemblablement en relation avec la bilobation des blastèmes indiquant une disjonction morphogénétique entre les deux moitiés du corps. Une réduction de l'activité du système nerveux localisant son action en regard des cordons nerveux explique peut-être cette bilobation caractéristique.

En résumé, la démécolcine détermine chez *Cercyra hastata* un retard de la cicatrisation et de la régénération et, pour la régénération postérieure aux niveaux prépharyngiens, une augmentation de la fréquence des hétéromorphoses et des hémihétéromorphoses.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) J. DOUMAIN, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 1453.

([2]) M. A. MC WHINNIE, *Biol. Bull.*, 108, 1955, p. 54.

([3]) H. KANATANI, *J. Fac. Sc. Univ. Tokyo*, sect. IV, 8, 1958.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Marseille.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la régénération des péréiopodes de l'Isopode* Idotea baltica (*Aud.*). Note (*) de Mme **Antoinette Giordano**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

La régénération des péréiopodes d'*Idotea baltica* peut être obtenue après une extirpation totale comportant l'ablation de la plaque coxale et d'une partie du tergite. Cependant, après extirpation simultanée de plusieurs appendices consécutifs avec leurs plaques coxales, l'un des péréiopodes fait parfois défaut. L'extirpation complète du premier péréiopode donne lieu parfois à une régénération atypique « atavique » où la plaque coxale est remplacée par un article allongé.

1. Après une extirpation complète, comportant l'ablation de la plaque coxale, les péréiopodes d'*Idotea baltica* régénèrent facilement, la différenciation des régénérats s'effectuant en direction basifuge. L'ablation la plus large compatible avec la survie d'un certain nombre d'opérés comporte l'extirpation de l'appendice, de la plaque coxale et d'une partie du tergite. Elle est suivie d'une régénération qui ébauche toutes les parties manquantes dès la première mue post-opératoire. Ce résultat, qui confirme ceux qui ont été obtenus par R. Audoinot [1] sur *Sphæroma serratum* (Fab.), conduit à rejeter l'hypothèse d'un « territoire morphogénétique de régénération » limité à la région de l'appendice.

2. L'ablation de la plaque coxale seule, ménageant l'appendice, est suivie de régénération. A la première mue post-opératoire, l'appendice n'a pas subi de réduction et la petite cavité articulaire régénérée n'est pas coaptée à l'extrémité proximale du basis. Si l'on enlève d'un côté du corps la plaque coxale seule et, de l'autre côté, la plaque coxale avec l'appendice, le second régénérat est moins développé que le premier : la régénération de l'appendice influence donc la régénération de la plaque coxale.

3. Lorsqu'on extirpe avec leurs plaques coxales les deux péréiopodes d'un métamère et un péréiopode d'un métamère voisin, le régénérat de ce dernier est plus développé que les deux autres. Il semble donc qu'une inhibition mutuelle de croissance s'exerce entre les régénérats en développement sur un même métamère.

4. L'extirpation complète, avec leurs plaques coxales, de deux ou trois péréiopodes consécutifs d'un même côté du corps est mortelle pour une forte proportion des opérés. Les survivants peuvent régénérer normalement tous les appendices amputés; mais, dans environ 10 % des cas, on observe pour l'un des péréiopodes l'absence totale de régénération, même après plusieurs mues post-opératoires. Le péréiopode manquant peut occuper une position quelconque dans la série des appendices amputés. L'opération détermine une contraction durable du corps qui, en réduisant la surface tégumentaire disponible pour la régénération, représente sans doute la cause de l'anomalie. Ces faits sont à rapprocher de ceux qui ont été observés par J. Varèse [2] dans la régénération des antennes et antennules d'*Idotea*.

5. *Régénération atypique du premier péréiopode.* — Le premier péréiopode diffère des six suivants par la fusion totale, sans suture apparente, entre la plaque coxale et le tergite. Après une ablation intéressant l'appendice, la totalité de la région présumée coxale et une partie du tergite, on observe, dans 50 % des cas, une absence totale et durable de régénération, sans doute attribuable à la contraction réalisée lors de la cicatrisation de la blessure. Dans 20 % des cas, il se produit une régénération normale des parties amputées.

Enfin, dans environ 10 % des cas, on observe, dès la première mue post-opératoire, un curieux régénérat atypique. Une pièce allongée en direction dorso-ventrale est insérée sur le corps à son extrémité ventrale, où elle porte une cavité articulaire typique contenant un appendice régénéré normal. A son autre extrémité, libre et tronquée, cette pièce se termine par un disque régulier légèrement concave, dont le bord rappelle le bord latéral d'une plaque coxale. Cet organe s'allonge au cours des mues suivantes et peut atteindre une longueur comparable à celle du basis de l'appendice régénéré. Par ses connexions, il représente incontestablement un article coxal, qui a pris la forme allongée de la hanche d'un Arthropode sans plaque coxale différenciée. L'anomalie pourrait donc être rangée parmi les régénérations de type « atavique ».

Dans certains cas, l'article allongé est soudé au corps et le disque terminal dorsal peut se mettre en relation avec le tergite. Ces cas représentent des intermédiaires entre l'anomalie extrême et la disposition normale et justifient l'interprétation proposée.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) R. Audoinot, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1239.

(2) J. Varèse, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3399.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Marseille.*)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *La synthèse de l'acide ribonucléique dans l'ovaire du Grillon.* Note (*) de M. **Michel Durand** et Mme **Colette Séréno**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Dans une Note précédente [1] les résultats de l'incorporation d'adénosine ^{3}H dans l'ovaire du grillon (*Gryllus bimaculatus*) ont été étudiés par autoradiographie [2] après un contact de 24 h entre la glande et le précurseur injecté. Après élimination de l'acidosoluble et contrôle par la DNase et la RNase, on avait montré que l'adénosine s'incorpore à l'acide ribonucléique (ARN) nucléolaire, chromosomique et cytoplasmique en quantités d'autant plus importantes que les cellules considérées participaient plus activement à la sécrétion des réserves vitellines. Il se produisait également une forte incorporation dans l'acide désoxyribonucléique (ADN), ce qui impliquait une transformation de l'adénosine en désoxynucléoside. Massive dans l'ADN des noyaux endopolyploïdes, cette incorporation était accompagnée de l'apparition d'une radioactivité faible, mais évidente, dans des structures cytoplasmiques de l'ovocyte sensibles à la DNase [3]. Il n'était cependant pas possible de préciser, après une telle durée d'incorporation, où avait commencé la synthèse de l'ARN, ni d'envisager les étapes d'un éventuel transfert de composés macromoléculaires depuis leur site de formation jusqu'à celui de leur fonctionnement [4]. Cette question est examinée ici, avec les mêmes techniques, mais en réduisant de 24 h à 5 et 15 mn la durée d'incorporation.

Adénosine libre et petits polynucléotides. — La radioactivité est répartie de la même façon après 5 et 15 mn qu'après 24 h : particulièrement intense à la fin de la période de grand accroissement cytoplasmique des ovocytes et au début de la vitellogenèse, elle est plus discrète avant et après ces stades. Intense dans les cellules folliculeuses à toutes les étapes de leur évolution, elle est plus particulièrement accusée au niveau des nucléoles. L'accumulation des précurseurs de la synthèse de l'ARN s'effectue donc peu avant la période de synthèse des réserves vitellines.

ARN cytoplasmique et ADN. — Deux différences notables apparaissent entre les résultats obtenus après incorporation brève et incorporation prolongée. La plus sensible réside dans l'absence de déviation du précurseur vers l'ADN. La forte radioactivité du noyau de certaines cellules folliculeuses (tous ne sont pas marqués) est entièrement supprimée par la RNase et peut être attribuée à l'ARN chromosomique. La transformation du ribonucléoside en désoxyribonucléoside, précédemment évoquée, résulte donc de réactions qui n'interviennent que secondairement, après la synthèse de l'ARN.

La deuxième différence, moins spectaculaire mais sans doute plus importante, réside dans la faiblesse ou l'absence de radioactivité cyto-

plasmique résistant à l'extraction perchlorique, tant dans les cellules folliculeuses que dans l'ovocyte. Après 24 h d'incorporation la radioactivité de l'ARN cytoplasmique était importante et se superposait à l'intense basophilie qui caractérise les structures associées aux synthèses protéiques. Après 5 à 15 mn, on ne trouve presque rien qui ne soit éliminé par l'acide perchlorique froid, sauf à la limite entre les ovocytes les plus âgés et leur épithélium folliculeux. Encore ne s'agit-il pas là d'une incorporation dans les acides nucléiques, car le marquage qui suit le tracé de la formation du futur chorion n'est pas sensiblement réduit par les hydrolyses enzymatiques. La faiblesse du marquage cytoplasmique peut-elle être interprétée comme un argument en faveur de la réalité du transfert de l'ARN synthétisé dans le noyau jusque dans le cytoplasme, matérialisant ainsi une forme possible du transfert de l'information génétique [4] ? Nos observations sur la synthèse de l'ARN ne s'y opposent pas.

ARN nucléaire. — Pendant la période de grand accroissement cytoplasmique des ovocytes, l'ARN du noyau des cellules de l'épithélium folliculeux est faiblement mais nettement marqué. La vésicule germinative des ovocytes jeunes est aussi légèrement radioactive. Dans les temps courts comme dans les temps longs, le noyau germinal ne paraît pas être le siège d'un important métabolisme des nucléosides puriques de l'ARN [5]. Pendant la vitellogenèse, tandis que les cellules folliculeuses subissent les déformations précédemment décrites [1], et sont soumises à une endopolyploïdisation cyclique, la radioactivité se trouve pratiquement concentrée dans un certain nombre de noyaux, répartis irrégulièrement par petits groupes autour de l'ovocyte. Le marquage, entièrement supprimé par l'action de la RNase, peut se présenter sous les trois aspects suivants : 1° chromatine marquée et nucléole non marqué; 2° chromatine et nucléole également marqués; 3° chromatine non marquée et nucléole marqué. Dans les deux premiers cas la radioactivité la plus forte est associée à la chromatine périnucléolaire [6]. On retiendra cependant qu'en raison de la fixation brutale par l'alcool acétique, cette disposition très suggestive est peut-être artificielle. Il n'est donc pas absolument certain que, dans le troisième cas, le marquage de la chromatine périnucléolaire soit inexistant. L'existence de ces trois types de dispositions montre que, dans un même noyau, la synthèse de l'ARN ne s'effectue pas partout au même moment. Sans pouvoir l'affirmer avec certitude, mais par analogie avec les données de Goldstein et Micou [7], il nous semble que c'est bien dans la chromatine que commence la synthèse de l'ARN.

Il n'y a pas de différences qualitatives entre les incorporations de 5 mn et celles de 15 mn. Cependant, après un quart d'heure, le marquage de l'ARN de la chromatine est plus important et l'on peut observer une faible radioactivité non acidosoluble dans le cytoplasme des cellules dont le noyau est marqué.

En résumé, ces observations montrent que, dans les cellules folliculeuses

au plus fort de leur activité métabolique, la synthèse de l'ARN se produit d'abord dans le noyau, puis, ultérieurement, dans le cytoplasme. Sans prouver la réalité d'un transfert d'ARN depuis le noyau jusque dans le cytoplasme, ces résultats plaident en sa faveur. L'adénosine ne participe à la synthèse de l'ADN que de façon tardive, et des expériences en cours préciseront si la synthèse de l'ARN nucléaire est ou non liée à une synthèse de l'ADN chromosomique.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) C. Séréno et M. Durand, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2242.
(2) A. Ficq, *Arch. Biol.*, 66, 1955, p. 509-524.
(3) M. Durand (sous presse).
(4) L. Goldstein et J. Micou, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 1-7.
(5) R. C. King et R. G. Burnett, *Science*, U. S. A., 129, 1958, p. 1674-1675.
(6) J. L. Sirlin et J. Jacob, *Exper. Cell Res.*, 20, 1960, p. 283-293.
(7) L. Goldstein et J. Micou, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 301-303.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Paris*
et *Laboratoire de Physique atomique et moléculaire, Collège de France.*)

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur la limite absolue imposée par les fluctuations quantiques au seuil différentiel de luminance.* Note (*) de M. **Raymond Crouzy**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

La structure discontinue du rayonnement fixe une borne à la sensibilité de tout détecteur de radiations et Rose a fait application de ce principe à l'appareil visuel. Les conditions de validité implicitement contenues dans sa théorie sont analysées. Des mesures de seuil différentiel effectuées en s'efforçant de respecter ces conditions montrent que la vision humaine atteint effectivement cette barrière d'ordre physique.

Considérons une mesure de seuil différentiel dans laquelle les pigments photosensibles de la rétine absorbent en moyenne m quanta à chaque présentation.

Albert Rose a fait observer en 1948 ([1]) que, si l'on désigne par ρ le rapport signal/bruit, il résulte du caractère aléatoire de l'absorption des quanta que la plus petite variation de m qui peut être décelée ne saurait en aucun cas être inférieure à

$$\partial m = \rho \sqrt{m}$$

ou, si l'on préfère exprimer cette limite en valeur relative, à

$$\frac{\partial m}{m} = \frac{\rho}{\sqrt{m}},$$

mais m est proportionnel à la luminance L de la source, du moins tant que celle-ci reste faible, et l'on peut poser

$$\mathrm{L} = \mathrm{K}m \quad (\mathrm{K} = \mathrm{Cte}) \qquad \text{et} \qquad \partial\mathrm{L} = \mathrm{K}\,\partial m.$$

La relation initiale peut alors s'écrire

$$\frac{\partial \mathrm{L}}{\mathrm{L}} = \frac{\rho\sqrt{\mathrm{K}}}{\sqrt{\mathrm{L}}}.$$

La confrontation de cette limite théorique avec l'expérience ne sera concluante que si les conditions de la mesure sont conformes au cas envisagé dans le raisonnement théorique. En particulier, la démonstration de Rose s'applique :

1° à un récepteur isolé et non à un ensemble de récepteurs indépendants;

2° à un récepteur supposé invariable (ses caractéristiques : ρ, τ, rendement lumineux, sont des constantes);

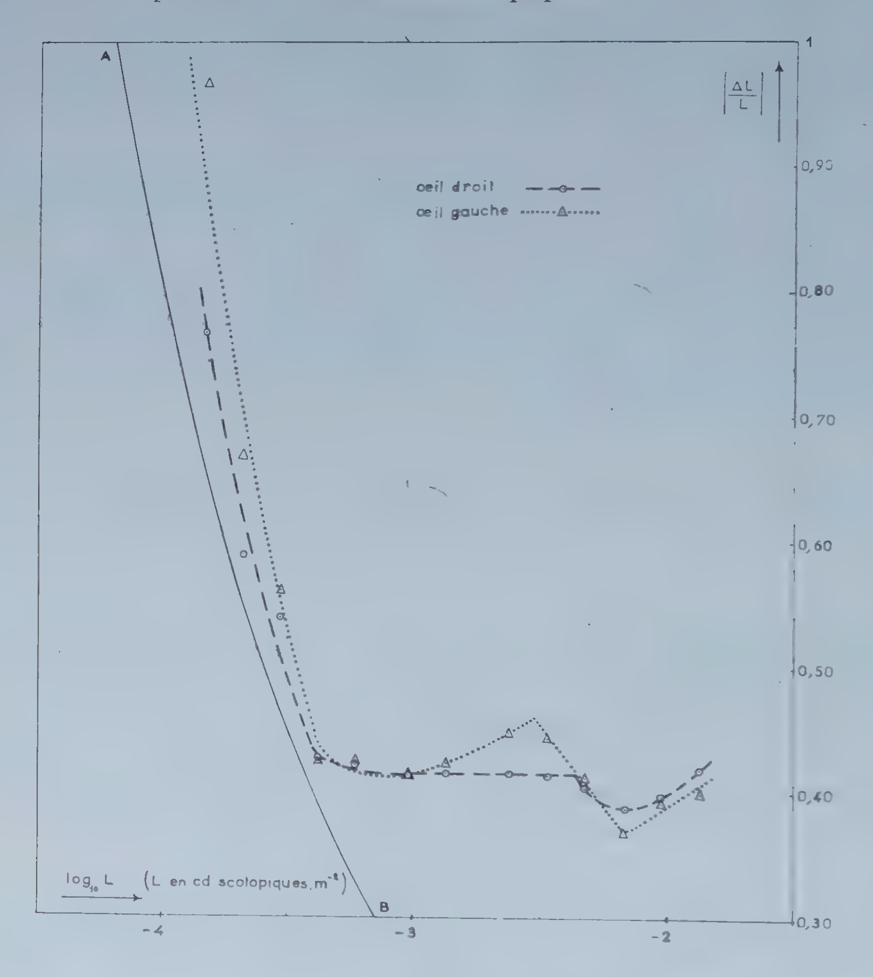
3° à des éclairements rétiniens tels que le nombre moyen de quanta absorbés par bâtonnet reste petit [hypothèse implicite lorsqu'on a fait usage de la loi binomiale ([2]), et que nous avons faite une deuxième fois quand nous avons posé : L = Km].

Ces trois conditions entraînent respectivement les impératifs suivants pour le choix de la méthode de mesure :

1° *a.* vision monoculaire, *b.* source de diamètre apparent assez petit pour ne stimuler qu'une seule aire réceptrice de la rétine;

2° *a.* le récepteur utilisé est toujours *le même* (nécessité d'un point de fixation), *b.* il est toujours pris dans *le même état* (précautions systématiques d'adaptation préalable);

3° n'utiliser que des luminances scotopiques.



A ces trois conditions nous en ajouterons deux autres :

— s'astreindre à obtenir des points de mesure suffisamment rapprochés pour que les accidents du tracé ne puissent passer inaperçus;

— pousser les mesures aussi loin que possible du côté des faibles luminances.

Il n'existe pas, à notre connaissance, un ensemble de mesures qui satisfasse simultanément à toutes ces exigences. Pour cette raison, utilisant une méthode de présentations successives déjà employée précédemment ([3]), nous avons déterminé la variation du seuil différentiel relatif en fonction de la luminance d'adaptation dans le domaine scotopique. Les conditions expérimentales étaient les suivantes : diamètre de la source, 58′ 30″;

lumière verte voisine de 510 mμ (source blanche très proche de l'étalon A filtrée par un double filtre Wratten n° 40); vision monoculaire avec pupille naturelle de 8 mm de diamètre et excentricité de 7°. Toutes les luminances sont exprimées en candelas scotopiques par mètre carré.

Utilisant ces données et les valeurs trouvées par Rose : $\rho = 5$ et, pour la durée-limite de sommation, $\tau = 0{,}2$ s, nous avons calculé la valeur de la constante $\rho\sqrt{K}$ mais nous nous sommes écartés du calcul indiqué par cet auteur sur les deux points suivants :

1° comme rapport entre le nombre de photons utilement absorbés dans la rétine et le nombre de photons incidents à la cornée, nous avons pris 1/10e plutôt que l'ancienne valeur de 1/20e jugée aujourd'hui trop faible ([4]);

2° pour le passage des unités lumineuses aux unités énergétiques, nous avons pris pour bases les définitions données en 1948 par la Commission Internationale des Poids et Mesures et les recommandations de la Commission Internationale de l'Éclairage en 1951 ([5]).

Dans ces conditions, le calcul donne $\rho\sqrt{K} \# 8.10^{-3}$.

Les résultats des mesures sont résumés par le graphique où l'on a porté en ordonnées les valeurs absolues de $\Delta L/L$ ([6]) et en abscisses celles de $\log_{10} L$.

Vers 10^{-3} nits scotopiques les deux courbes présentent une cassure et une remontée brutale.

Or, l'arc en trait continu marqué AB représente la fonction

$$\left|\frac{\Delta L}{L}\right| = \frac{8.10^{-3}}{\sqrt{L}}.$$

C'est la courbe limite du bruit de fond quantique et l'on voit que la sensibilité de l'œil vient buter contre cette barrière.

La raison essentielle de cette ingérence de la physique quantique dans un phénomène biologique réside en ceci : le seuil absolu est placé si bas qu'il est possible de poursuivre les mesures jusqu'à un niveau où les fluctuations des photons deviennent prépondérantes.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

([1]) A. Rose, *J. Opt. Soc. Amer.*, 38, 1948, p. 196-208.

([2]) M. H. Pirenne, *Progress in Biophysics*, 2, p. 193-223, Pergamon Press, London, 1951 (*voir* p. 200).

([3]) R. Crouzy, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 920.

([4]) W. A. H. Rushton, *J. Physiol.*, 134, 1956, p. 30-46.

([5]) Y. Le Grand, *Optique physiologique*, 3 (éd. de la *Revue d'Optique*), Paris, 1956 (*voir* p. 320 à 326).

([6]) Pour nous conformer aux recommandations du *Vocabulaire international de l'Éclairage* publié par la C. I. E. en 1957, nous désignons ici par $|\Delta L/L|$ la quantité que nous avions appelée $|\Delta L/L|_s$ dans notre texte de 1956.

(*Laboratoire de Physique appliquée, Muséum National d'Histoire naturelle, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèses de l'isobutanol et des alcools amyliques par la levure en anaérobiose aux dépens de l'alanine.* Note (*) de MM. **Jacques Baraud**, **Louis Genevois** et Mlle **Madeleine Lafon**, transmise par M. Gabriel Bertrand.

L'alanine marquée fermente en donnant, non seulement éthanol et CO_2, mais préférentiellement des molécules, résultats de synthèses : acide succinique, isobutanol, pentanols.

Nous avons déjà eu l'occasion de montrer que la levure en fermentation anaérobie transforme l'acétate ajouté à l'état de traces (acétate à carbone ^{14}C), au début de la fermentation, pour moitié en acides gras supérieurs et en stérides, qu'on retrouve dans la cellule de levure, et pour moitié en acide succinique et alcools des fusels, qu'on retrouve dans le milieu de fermentation [1].

Nous avons cette fois fait fermenter de l'alanine marquée sur les trois carbones, en présence d'un grand excès de sucre, par une levure de vin typique (*Saccharomyces ellipsoideus* n° 19 *e* 1 de la collection de la Station Œonologique de Bordeaux).

Les produits dérivés de l'alanine peuvent se grouper sous quatre catégories :

1° Éthanol et CO_2, ainsi que le prévoyait Ehrlich [2] :

$$CH_3\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}H}CO_2H + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH - NH_2 - CO_2.$$

L'activité du CO_2 est toutefois de 8 % supérieure à celle de l'éthanol.

2° Acide acétique et succinique, qui apparaissent dans le milieu avec une activité 13 fois supérieure à l'activité des constituants précédents.

3° L'isobutanol apparaît avec une activité, par atome de carbone, 84 fois supérieure à celle des premiers constituants. Les acides gras supérieurs (C_8 à C_{18}) ont une activité par atome de carbone 100 fois supérieure.

4° Les pentanols (méthyl-2 et méthyl-3 butanol) ont une activité par atome de carbone 238 fois supérieure à celle des premiers constituants.

Ces faits peuvent s'expliquer si l'on admet que l'alanine engendre préférentiellement de l'acétyle actif, au sens de Lynen [3] et Decker [4] et si cet acétyle actif engendre préférentiellement des produits de synthèse tels que acides gras et alcools gras. 70 % de l'alanine subit la transformation en alcool et CO_2, 9 % la transformation en acides acétique et succinique, 20 % entre dans des synthèses diverses, au profit de la cellule de levure, ou du milieu (alcools ramifiés des fusels).

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) L. Genevois et M. Lafon, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 89; M. Lafon, *Ibid.*, 41, 1959, p. 503.

(2) F. Ehrlich, *Biochem. Z.*, 2, 1906, p. 52.

(3) F. Lynen, *J. of Cellular and comparative Physiology*, supplément du 54, 1959, p. 33; *Proc. of the IVth. Int. Congr. of Biochemistry*, 11, 1958, p. 230; *Klinische Worchenschrift*, 35, 1957, p. 213; F. Lynen et K. Decker, *Ergebnisse der Physiol.*, 49, 1957, p. 327; F. Lynen, E. Reichert et L. Rueff, *Liebigs Annalen*, 574, 1959, p. 1.

(4) K. Decker, *Die aktivierte Essigsäure*, F. Enke, Stuttgart, 1959.

(Laboratoire de Chimie biologique,
Faculté des Sciences, 20, cours Pasteur, Bordeaux.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Technique de dosage par chromatographie gaz-liquide d'un mélange d'acides gras, du butanoïque au docosanoïque.* Note (*) de MM. **Guy Clément** et **Jean Bezard**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Afin de permettre le dosage d'un mélange complexe d'acides gras comprenant des courts, en particulier du butanoïque, nous apportons deux modifications aux procédés habituels de chromatographie gaz-liquide :

1° Emploi des esters butyliques au lieu des esters méthyliques.

2° Conduite de l'analyse chromatographique en deux étapes sur le mélange total.

La technique de chromatographie gaz-liquide, après sa mise au point par James et Martin [1] s'est développée avec une extraordinaire rapidité, notamment grâce à d'importantes améliorations : détection par ionisation [2] introduction de phases stationnaires polaires [3], [4], [5]; utilisation de colonnes capillaires [6], [7], [8].

Appliquée à l'étude de mélanges complexes d'acides gras, la chromatographie gaz-liquide est une méthode d'analyse qualitative et quantitative remarquablement précise et rapide. La séparation est effectuée, très généralement, après méthylation des acides gras, et ne présente pas de grosses difficultés pour la majorité des lipides qui contiennent surtout des acides gras à poids moléculaire élevé. L'emploi des esters méthyliques devient très difficile, lorsqu'on s'adresse aux lipides du lait et du beurre qui contiennent une gamme étendue d'acides gras commençant en particulier au butanoïque.

C'est pour résoudre ce problème que nous avons été amenés à apporter deux modifications aux techniques habituelles :

1° L'utilisation des esters butyliques.

2° La conduite de l'analyse chromatographique en deux étapes [9].

1° Lorsqu'on utilise les esters méthyliques, on note, au cours de la préparation des esters ou de leur extraction, une perte sensible en butyrate de méthyle surtout, due à sa relative volatilité et sa légère solubilité dans l'eau. Par contre les esters butyliques des acides gras courts sont beaucoup moins volatils et insolubles dans l'eau.

Nous préparons les esters butyliques en présence de butylate de sodium pour les esters (transestérification) et en présence de butanol et d'acide sulfurique pour les acides gras libres (estérification simple). Dans les deux cas la réaction s'effectue à chaud au-dessus d'un bain-marie bouillant, dans un ballon hermétiquement bouché, 30 à 45 mn pour la transestérification, 3 h environ pour l'estérification simple. Après refroidissement on reprend avec 3 à 4 ml d'eau ou d'une solution à 5 % de carbonate de potassium dans le cas des acides gras libres et l'on centrifuge; la phase alcoolique qui contient les esters est séchée sur sulfate de sodium.

2° Habituellement avec un mélange d'acides gras dont le nombre d'atomes de carbone est supérieur ou égal à 10, l'analyse est conduite en

une seule fois, dans des conditions déterminées de température et de débit du gaz vecteur, et l'on obtient à l'enregistrement des pics bien séparés dont l'aire peut être mesurée avec précision. Si le mélange contient en outre des acides gras courts, en particulier l'acide butyrique, il n'est plus possible de mesurer avec suffisamment d'exactitude l'aire de tous les pics. Nous avons donc été amenés à conduire l'analyse chromatographique en deux étapes, à deux paliers de température :

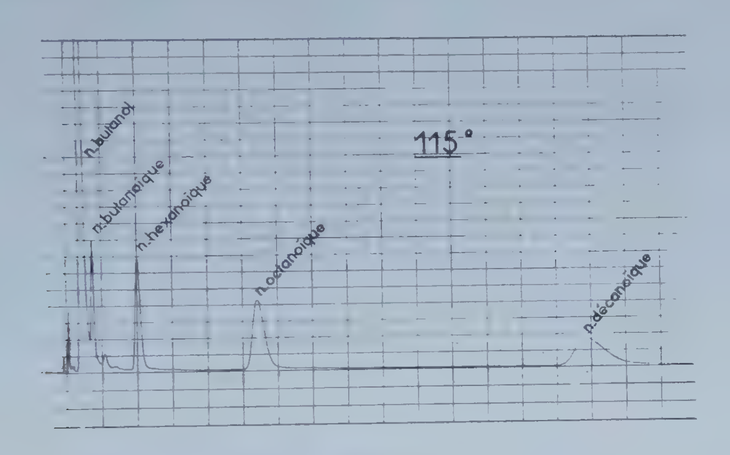


Fig. 1.

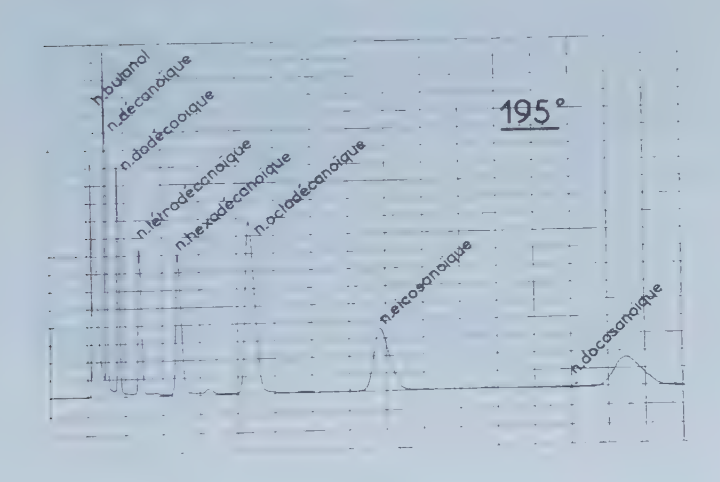


Fig. 2.

— Un premier palier à 115°C avec un débit d'argon de 120 ml/mn pour une pression d'entrée de 1 kg/cm²; ces conditions permettent une bonne séparation, en 40 mn, des acides gras de C_4 à C_{10} et l'aire des pics est mesurable avec précision.

Le butyrate de butyle est en particulier bien séparé du butanol.

— Un deuxième palier à 195°C, débit d'argon 180 ml/mn pour une pression d'entrée de 1,7 kg/cm²; on peut ainsi séparer les acides gras depuis C_{10} jusqu'à C_{20} en 22 mn, jusqu'à C_{22} en 40 mn.

Le pic correspondant à C_{10} se trouvant à la fois sur les deux chromatogrammes permet de rapporter la composition calculée sur le premier à celle calculée sur le deuxième.

Notons que nous effectuons l'analyse chromatographique à partir du mélange complet des esters butyliques des acides gras, sans séparation préalable par distillation de la partie la plus volatile. L'expérience nous a montré qu'on pouvait, sans inconvénient, analyser successivement au premier palier de 115°C plusieurs échantillons complexes, en s'arrêtant à C_{10}, sans devoir, après chaque analyse, éluer les esters restés sur la colonne.

Les deux chromatogrammes ci-dessus représentent les essais effectués sur deux mélanges artificiels d'acides gras à nombre pair d'atomes de carbone.

L'appareil de chromatographie gaz-liquide que nous utilisons est de marque Barber-Colman, modèle 10, avec détection par ionisation et colonne conventionnelle, en verre, de 2 m et de diamètre intérieur 6 mm; la phase stationnaire utilisée est de l'éthylène glycol succinate (E. G. S.) dans la proportion de 15 % (poids/poids) sur Chromosorb W, 80-100 mesh.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) A. T. James et A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, 50, 1952, p. 679.

(2) J. E. Lovelock, *J. Chromatog.*, 1, 1958, p. 35.

(3) C. H. Orr et J. E. Callen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 249.

(4) S. R. Lipsky et R. A. Landowne, *Biochim. et Biophys. Acta*, 27, 1958, p. 666.

(5) M. J. E. Golay, *Nature*, 180, 1957, p. 435.

(6) S. R. Lipsky, R. A. Landowne et M. R. Godet, *Biochim. and Biophys. Acta*, 31, 1959, p. 336.

(7) S. R. Lipsky, J. E. Lovelock et R. A. Landowne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1010.

(8) R. A. Landowne et S. R. Lipsky, *Biochim. and Biophys. Acta*, 46, 1961, p. 1.

(9) Au moment de publier cet article, nous prenons connaissance d'une publication de S. Anselmi, L. Boniforti et R. Monacelli (10) relative à l'analyse des graisses du beurre par chromatographie phase gazeuse, où les auteurs utilisent des esters éthyliques, et conduisent l'analyse chromatographique en deux étapes après séparation en deux fractions du mélange d'esters des acides gras.

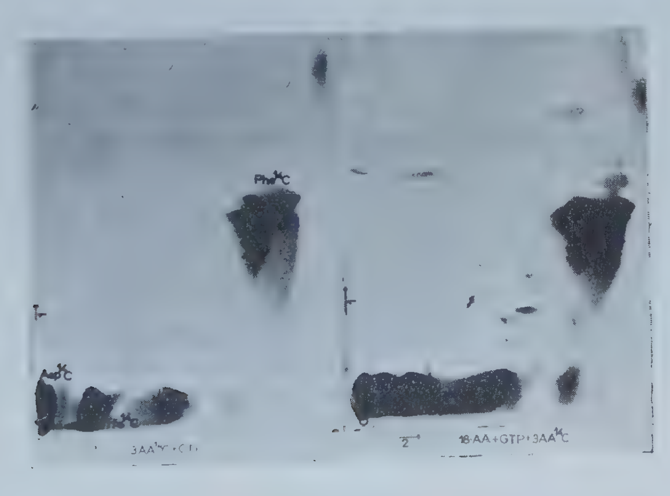
(10) S. Anselmi, L. Boniforti et R. Monacelli, *Boll. Lab. Chim. Prov.*, 11, 1960, p. 317.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse de peptides par des fractions subcellulaires préparées à partir du foie de Rat.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Zalta** et **Mirko Beljanski**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Synthèse de peptides par les polypeptide-synthétases de préparations particulaires et solubles, préparées à partir du foie de Rat.

Une méthode permettant d'obtenir à partir de microsomes du foie de Rat des fragments capables d'incorporer, *in vitro*, les acides aminés dans les protéines, a été décrite par Zalta ([1]), ([2]). Cette incorporation semble liée à la présence d'enzymes catalysant le transfert du phosphate terminal de chacun des quatre ribonucléoside-triphosphates à son homologue diphosphate. Ces réactions sont caractéristiques des quatre polypeptide-synthétases isolées et décrites par Beljanski ([3]), ([4]). Préparés et purifiés à partir d'*Alcaligenes fæcalis*, ces enzymes synthétisent en présence de chaque ribonucléoside-triphosphate et d'acides aminés des peptides selon la réaction :

$$\text{X—R—P—P—P} + \text{E} + \text{AA} \rightarrow \text{P} + \text{E} + \text{X—R—P—P} + \text{polypeptides.}$$



Cliché 1. Cliché 2.

Radioautogrammes des chromatogrammes des surnageants d'incubation des fractions particulaires (exposition de trois jours).

Nismann et Fukuara ([5]) ont mis en évidence l'existence de ces enzymes dans *Escherichia coli* et montré leur importance dans la synthèse des protéines dans différentes structures isolées à partir de cette bactérie.

Dans la présente Note nous résumons de nouveaux résultats concernant la présence de polypeptide-synthétases dans les microsomes et la fraction cytoplasmique soluble du foie de Rat.

Matériel et méthode. — Les microsomes et leurs fragments préparés à partir du foie de Rat Wistar selon la technique déjà décrite ([1]), ([2]), sont

lysés par « sonnage » au Raytheon à 10 kc pendant 5 mn, puis dialysés, 18 h à 3°C contre un tampon trihydroxyméthylaminométhane-HCl 0,005 M, pH 7,4.

A partir de la fraction cytoplasmique soluble, « l'enzyme pH 5 » est préparé selon la technique de Hoagland [6]. Les activités des polypeptide-synthétases ont été mises en évidence par : d'une part, la libération du phosphore terminal à partir de chacun des ribonucléoside-triphosphates en présence d'acides aminés; d'autre part, par la formation de peptides. Dans ce cas, le ribonucléoside-triphosphate utilisé est le guanosine-triphosphate (GTP) 3 μM/ml, en présence d'un mélange de 15 L-acides aminés en proportions équimoléculaires et à la concentration totale de 5 μM/ml et de L-acide aspartique 1 μM, L-histidine 2 μM, L-phénylalanine 2 μM, ainsi que de L-acide aspartique, L-histidine et L-phénylalanine radioactifs, uniformément marqués au ^{14}C, de telle sorte que la radioactivité totale pour chacun d'eux soit 200 000 coups comptés par minute. Après 1 h d'incubation, la réaction est arrêtée par addition de deux volumes d'éthanol.

TABLEAU I.

Microgrammes de phosphore libéré par heure en présence de 3 mg *de protéines de « l'enzyme* pH 5 », *à partir du ribonucléoside-triphosphate indiqué.*

	ATP.	CTP.	GTP.	UTP.
Phénylalanine	3	1	7	8
Histidine	3	5	7	1
Acide aspartique	2,5	2	3,5	9
Leucine	5	1	11	1
Valine	4	1	9	1
Tryptophane	1	4	8	8
Tyrosine	1	1	6	1

Conditions d'incubation pour 1 ml : tampon Tris-HCl, pH 7,4, 100 μM ; Cl_2Mg, 5 μM ; FK, 5 μM ; ribonucléoside-triphosphate indiqué, 1 μM ; acide aminé indiqué, 3 μM ; préparation enzymatique, 0,25 à 3 mg. Incubation 1 h à 30°, arrêt par addition d'acide trichloracétique. Dosage de l'orthophosphate par colorimétrie [7].

TABLEAU II.

Microgrammes de phosphore libéré par heure et par milligramme de protéines particulaires.

Nucléoside-triphosphate...	GTP.		ATP.	
Chloramphénicol...	Sans	+ chloramphénicol 100 μg.	Sans	+ chloramphénicol 100 μg.
Acides aminés :				
Sans	6,0	6,5	–	–
Phénylalanine	11	7	11	7,5
Histidine	9	9	9,5	9
Acide aspartique	10	6	9,5	6,5

Conditions d'incubation (*voir* tableau I).

Le précipité est éliminé par centrifugation et le surnageant concentré sous vide, puis chromatographié sur papier Whatman n° 2 selon deux dimensions ([4]). Les taches radioactives sont décelées par radioautographie.

Résultats. Discussion. — Les tableaux I et II indiquent la quantité d'orthophosphate libéré à partir de ribonucléoside-triphosphates en présence des acides aminés indiqués et des préparations enzymatiques solubles et particulaires. D'après le tableau II le chloramphénicol inhibe, pour certains acides aminés, la libération d'orthophosphate. Souvent, pour les préparations particulaires une libération d'orthophosphate se produit sans addition d'acides aminés. Ce phénomène est probablement dû à la présence d'acides aminés dans ces préparations ([2]) et constitue une difficulté expérimentale.

En présence, dans le milieu d'incubation, des trois acides aminés radioactifs et du GTP comme source d'énergie, les radioautogrammes ne permettent pas de déceler des taches radioautographiques autres que celles dues aux acides aminés libres (cliché 1). Par contre, lorsque l'incubation est faite en présence de 18 acides aminés, les radioautogrammes (cliché 2) permettent de déceler de nombreuses petites taches radioactives. L'analyse de certaines de ces taches, après élution et hydrolyse acide, révèle qu'elles sont composées de plusieurs acides aminés dont certains des trois acides aminés radioactifs. Les préparations particulaires et « l'enzyme pH 5 » donnent des résultats semblables.

Les résultats rapportés dans la présente Note montrent la présence de polypeptide-synthétases dans les préparations particulaires et « l'enzyme pH 5 » obtenues à partir du foie de Rat. Le GTP pouvant être directement utilisé pour la formation de liaisons peptidiques, il est ainsi possible d'expliquer son rôle de facteur indispensable dans différents systèmes permettant l'incorporation des acides aminés dans les protéines ([6]).

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) J.-P. ZALTA, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4058.

(2) J.-P. ZALTA, *Contribution à l'étude de l'incorporation des acides aminés dans les microsomes du foie de Rat* (*Thèse ès sciences naturelles*, Paris, 1961).

(3) M. BELJANSKI, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 624.

(4) M. BELJANSKI, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).

(5) B. NISMAN et H. FUKUHARA, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 908.

(6) M. B. HOOGLAND, *The Nucleic Acids*, III, E. Chargaff et J. V. Davidson, Academic Press Inc., New York, 1960, p. 349.

(7) J.-L. DELSAL et H. MANHOURI, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1623.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement d'un antigène lipoïdique complet de* Fasciola hepatica. Note (*) de M. **Stéphane Korach**, Mlle **Jacqueline Bénex**, MM. **Jean Pelmont** et **Georges Sandor**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Isolé de *Fasciola hepatica*, un lipoprotéide, répondant aux critères d'homogénéité habituels des protéides, suscite *in vivo* la formation d'anticorps spécifiques à l'égard de son copule lipoïdique.

Si le pouvoir antigénique *in vivo* des substances lipoïdiques purifiées est resté jusqu'à présent douteux, leur mélange artificiel avec les protéides provoque par contre la formation d'anticorps antilipoïdiques spécifiques [K. Landsteiner ([1])]. Les seuls lipoprotéides naturels bien définis à ce jour, ceux du sérum, ne semblent être antigéniques que par rapport à leur constituant protéique ([2]). Dans le présent travail nous décrivons l'isolement à partir de la grande douve (*Fasciola hepatica*), d'un lipoprotéide qui est un antigène lipoïdique complet.

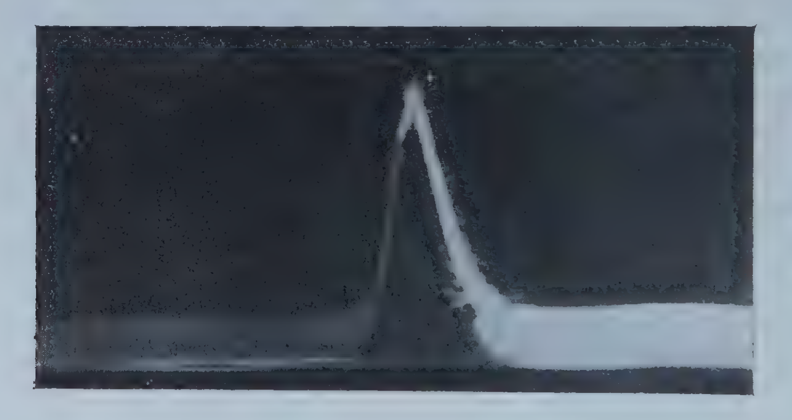


Fig. 1. — Électrophorèse libre du lipoprotéide de douve. Tampon borate 0,05 M, pH 9,1 ; 6,96 V/cm ; durée : 5 400 s.

Les douves, prélevées sur des foies frais de moutons infestés, sont aussitôt rincées à l'eau physiologique, puis extraites telles quelles, en chambre froide, par du tampon phosphate 0,001 M, pH 7,8, avec agitation ménagée. On précipite le lipoprotéide à partir de l'extrait brun foncé, éclairci par filtration sur gaze et centrifugation, au moyen de sulfate de dextrane, selon une technique voisine de celle de Burstein ([3]) pour les β-lipoprotéides sériques. Le produit, reprécipité trois fois, est dissous dans le minimum de NaCl 5 %, la solution est dialysée contre du borate 0,055 M et centrifugée à 20 000 g pendant 30 mn. La préparation limpide, fortement colorée, se conserve plusieurs mois à + 4°C. Le rendement est de 2 % par rapport à la douve sèche. Le lipoprotéide retient énergiquement une partie du sulfate de dextrane qui a servi à sa préparation. On l'en débarrasse, soit

par électrophorèse préparative sur chlorure de polyvinyle ([4]), en tampon borate 0,055 M, pH 9,1, sous 10 V/cm, soit par flottation préparative en ultracentrifugeuse ([5]) (24 h à 105 000 g) en milieu NaCl-KBr de densité 1,21.

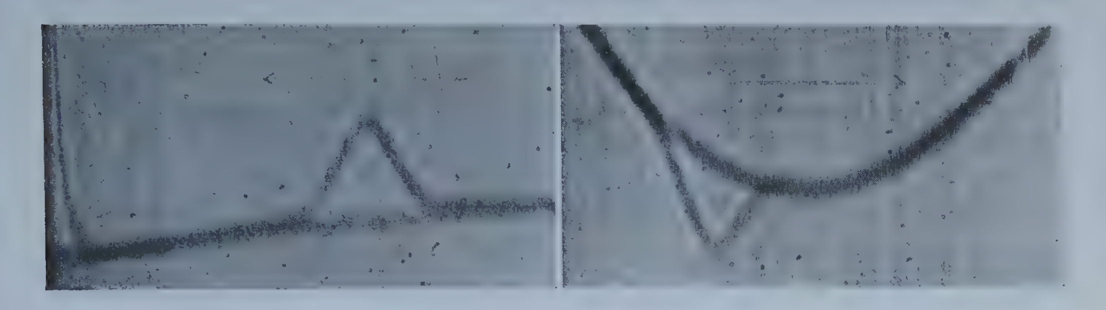


Fig. 2 *a*. Fig. 2 *b*.

Fig. 2. — Ultracentrifugation du lipoprotéide de douve.
Concentration 0,4 %. Après 64 mn, 59 780 t/mn (250 000 g environ); 20°C.
a. Sédimentation dans du borate 0,05 M.
b. Flottation dans KBr de densité 1,17.



Fig. 3. — Analyse immunochimique du lipoprotéide de douve.
Double diffusion en gélose selon Ouchterlony.
Tampon borate 0,025 M. Aspect au 6e jour.
Godet central : sérum de lapin antilipoprotéide de douve.
Godets périphériques : différentes préparations de lipoprotéide de douve.

Le lipoprotéide ainsi purifié contient 45 à 52 % de lipides (moyenne de quatre préparations : 48,5 %), le reste étant constitué par des protéides. L'extrait lipoïdique renferme 2 % de phosphore et a une teneur apparente

en cholestérol de 14 à 16 % selon l'intensité de la réaction de Liebrmann-Burchard directe [6]. Le spectre d'absorption lumineuse présente deux maximums à 2 780 et 4 050 Å. Le produit est homogène à l'électrophorèse libre, avec un pic de mobilité égale à $8,4.10^{-5}$ $cm^2/V.s$ ((*fig.* 1), et à l'électrophorèse sur papier; dans ce dernier cas, nous avons vérifié que la bande unique contient et les protéides et les lipides. La sédimentation et la flottation en ultracentrifugeuse (*fig.* 2) font apparaître un seul constituant. La constante de sédimentation non corrigée dans NaCl 5 % est de 4,1 S, pour une concentration de 0,23 %. Par double diffusion en gélose, le sérum de lapin antilipoprotéide de douve ne donne avec l'antigène homologue qu'un seul trait de précipitation (*fig.* 3). L'antigène précipite aussi avec des sérums de sujets atteints de distomatose. Nous démontrons la présence d'anticorps antilipoïdiques dans le sérum d'animaux immunisés avec le lipoprotéide, par la fixation du complément effectuée, pour l'essentiel, selon le procédé de Meyer et de ses collaborateurs [7]. En présence de 2,19 µg d'azote d'anticorps antilipoprotéide de douve, des quantités variables (4 et 8 µg) de lipides extraits de ce lipoprotéide ont fixé respectivement 36 et 57 % du complément ajouté au système.

L'immun-sérum antilipoprotéide réagit donc avec l'extrait lipidique du lipoprotéide. Par contre, nos essais d'immunisation par l'extrait lipoïdique seul ont échoué. Contrairement à ce qui se passe pour les lipoprotéides sériques, le copule lipoïdique de notre antigène complet se comporte donc comme un haptène qui devient antigénique du fait des liaisons contractées avec le copule peptidique au sein de la cellule vivante. C'est là, à notre connaissance, le premier cas d'isolement d'un antigène lipoïdique complet.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) *Biochem. Z.*, 119, 1921, p. 294.
(2) A. Scanu, L. A. Lewis et I. H. Page, *J. Exp. Med.*, 108, 1959, p. 185.
(3) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 527.
(4) H. G. Kunkel et R. Trautman, *in* M. Bier, *Electrophoresis*, Academic Press, New-York, 1959, chap. 6.
(5) J. L. Oncley, K. W. Walton et D. G. Cornwell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4666.
(6) M. Machebœuf et J. Delsal, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 24, 1942, p. 296
(7) M. M. Mayer, A. G. Osler, M. Bier et M. Heidelberger, *J. Immunol.*, 59, 1948, p. 195.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Hétérogénéité de préparations de trypsine étudiées par électrophorèse en gélose.* Note (*) de M. **José Uriel** et Mme **Marie Kaminski**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les activités protéolytiques et estérasiques de plusieurs préparations commerciales de trypsine ont été étudiées à l'aide de réactions directes de caractérisation après électrophorèse en gélose. Certaines protéines natives ne sont dégradées que par les préparations de trypsine purifiées, mais non cristallisées et possédant une forte activité estérasique. Cette dégradation semble due à des protéases autres que la trypsine.

Des techniques permettant la caractérisation des activités estérasique ([1a]) et protéolytique ([1b]), ([2]), dans des mélanges de protéines soumises à l'électrophorèse en gélose, ont été développées récemment.

Nous avons appliqué ces techniques à l'étude de plusieurs préparations commerciales de trypsine de différents degrés de purification.

Les électrophorèses en gélose des préparations de trypsine ont été faites dans un tampon véronal de pH 8,2 et $\mu = 0{,}025$. La durée de l'électrophorèse a été de 1 h, sous une différence de potentiel de 7-8 V/cm. Les échantillons de trypsine ont été mis en solution immédiatement avant l'électrophorèse.

Nous avons caractérisé l'activité estérasique à pH 7,4 en utilisant comme substrat l'acétate de β-naphtyle ([1a]). L'activité protéolytique a été évaluée à pH 8,2 en présence de trois substrats protéiques employés séparément : caséine dénaturée par la chaleur ([2]), sérumalbumine humaine native et ovalbumine native. Ces deux derniers substrats ont été étudiés dans les conditions décrites antérieurement ([3]).

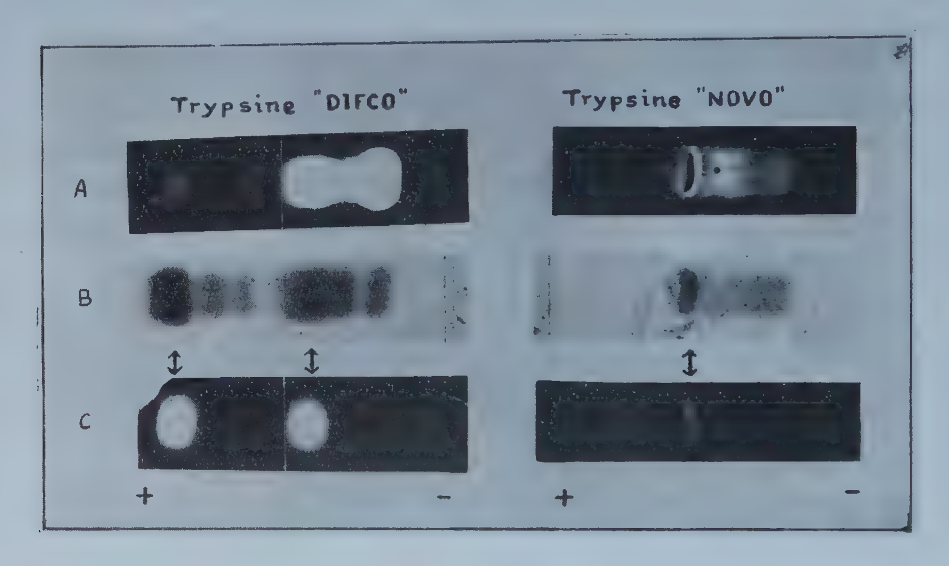
Nos expériences montrent les faits suivants :

a. Le degré d'*activité estérasique* des préparations analysées est très variable et diminue systématiquement au fur et à mesure que le degré de purification de la trypsine augmente. Les préparations deux fois cristallisées possèdent, dans les limites de sensibilité de la méthode, une activité estérasique très faible ou nulle. Dans les plaques de gélose où cette activité est décelable, elle apparaît surtout localisée dans une zone proche du réservoir de départ (*fig.* 1 B, « Novo »). Au point de vue électrophorétique, l'activité estérasique est hétérogène; certaines préparations purifiées mais non cristallisées contiennent jusqu'à six estérases de mobilité électrophorétique différente (*fig.* 1 B, « Difco »).

b. La *caséine* est dégradée par toutes les préparations de trypsine étudiées. Les préparations brutes ou purifiées, mais non cristallisées, ont en moyenne, quatre ou cinq zones électrophorétiques d'activité protéolytique (*fig.* 1 A, « Difco »). Les préparations cristallisées sont plus homogènes et ont seulement une ou deux zones d'activité protéolytique (*fig.* 1 A, « Novo »).

D'après nos résultats, il ne semble pas avoir de corrélation entre le pouvoir protéolytique vis-à-vis de la caséine d'une préparation de trypsine et son degré d'activité estérasique vis-à-vis de l'acétate de β-naphtyle (*fig.* 1 A et B). Autrement dit, des préparations de trypsine peuvent avoir une forte activité protéolytique malgré une faible activité estérasique et *vice versa.*

c. Lorsque l'*ovalbumine* est utilisée comme substrat, le degré de protéolyse est beaucoup plus faible que dans le cas de la caséine et il est très variable selon les préparations de trypsine.



Réactions de caractérisation après électrophorèse en gélose de deux préparations de trypsine : Try. « Difco » (trypsine purifiée) et Try. « Novo » (Trypsine cristallisée).
A, activité protéolytique vis-à-vis de la caséine;
B, activité estérasique; C, activité protéolytique vis-à-vis de l'ovalbumine native.

Toutes les préparations non cristallisées ont (*fig.* 1 C, « Difco ») deux zones électrophorétiques d'activité protéolytique. Les préparations cristallisées, dépourvues d'activité estérasique, n'ont aucun pouvoir protéolytique vis-à-vis de l'ovalbumine. *Il y a, dans ce cas, une relation étroite entre l'activité protéolytique et l'activité estérasique des préparations de trypsine.*

d. Lorsque l'ovalbumine a été dénaturée par l'urée ou la chaleur, elle est dégradée par les différentes préparations de trypsine (purifiées et cristallisées), comme la caséine.

e. La sérumalbumine humaine ressemble, comme substrat, à l'ovalbumine en ce sens que l'absence d'estérases dans une préparation de trypsine s'accompagne d'un manque d'activité protéolytique. Mais la sérumalbumine est plus facilement dégradée que l'ovalbumine par les préparations de trypsine possédant une activité estérasique. *Dans ce cas aussi, la présence de cette activité semble nécessaire pour la protéolyse du substrat.*

Les résultats de nos expériences montrent que l'activité estérasique semble nécessaire à la dégradation trypsique de certaines protéines natives. En effet, les préparations de trypsine dépourvues d'activité estérasique ne dégradent que peu la sérumalbumine et pas du tout l'ovalbumine native. De même, les trypsines contenant des estérases ont une activité protéolytique sur ces substrats qui va de pair avec leur activité estérasique. Les deux zones électrophorétiques ayant la plus forte activité estérasique (cas des trypsines purifiées) coïncident avec les zones d'activité protéolytique vis-à-vis de l'ovalbumine native (*fig.* 1 B et C, « Difco »). Une telle corrélation n'existe pas lorsqu'on utilise comme substrat la caséine ou l'ovalbumine dénaturée.

L'activité estérasique entraîne, pour certaines protéines natives, les mêmes conséquences que la dénaturation ménagée (urée, chaleur, alcalis, etc.).

On sait que des liaisons probablement de type hydrogène entre l'anion carboxyle d'un résidu aspartique ou glutamique et le radical phénol d'un résidu tyrosine jouent un rôle important dans la stabilité de l'ovalbumine ([4]). Elles paraissent responsables de la « rigidité » particulièrement grande de cette protéine. Dans la sérumalbumine, ce type de liaisons semble également exister ([5]) mais d'une façon plus lâche et apparemment réversible, contrairement au cas de l'ovalbumine. D'autre part, les groupes fonctionnels impliqués dans la liaison ester de l'acétate de β-naphtyle (substrat que nous avons utilisé pour révéler l'activité estérasique) sont de même nature que ceux qui entreraient en jeu dans la liaison phénol-carboxyle de l'ovalbumine.

Ces faits suggèrent que l'hydrolyse estérasique doit s'exercer sur ces liaisons dont le clivage, en diminuant la rigidité naturelle de la protéine, la rendrait plus susceptible à la dégradation protéolytique ultérieure.

D'autre part, étant donné que seules les préparations *non cristallisées* de trypsine possèdent une activité protéolytique vis-à-vis de l'ovalbumine et des protéines natives en général, il est permis de penser qu'une telle activité est due à la présence des protéases distinctes de la trypsine. Des travaux en cours, entrepris dans le but de l'isolement et de la caractérisation de ces nouvelles protéases, semblent confirmer ce point de vue.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) J. URIEL *in* P. GRABAR et P. BURTIN, *L'analyse immuno-électrophorétique, ses applications aux milieux biologiques humains*, Masson, Paris, 1960 : *a.* p. 50; *b.* p. 54.

(2) J. URIEL, *Nature*, 188, 1960, p. 853.

(3) J. URIEL, T. WEBB et CL. LAPRESLE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 1285.

(4) J. L. CRAMMER et A. NEUBERGER, *Biochem. J.*, 37, 1943, p. 302.

(5) C. TANFORD, *Proc. Iowa Acad. Sc.*, 59, 1952, p. 206.

(Service de Chimie microbienne, Institut Pasteur, Paris.)

MICROBIOLOGIE. — *Sur la résistivité électrique des suspensions de mycobactéries.* Note (*) de M. **François-Michel Lévy**, Mme **Denise Zivy** et M. **Israël Epelboin**, présentée par M. Robert Debré.

La mesure des propriétés électriques des suspensions bactériennes a jusqu'ici fait l'objet de travaux peu nombreux dont plusieurs font intervenir les variations de la permittivité avec la fréquence du courant (1). Nous avons pour notre part déterminé, aux fréquences acoustiques, la résistivité ρ de suspensions de bacilles tuberculeux et de B.C.G.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un pont de Wheatstone du type Kohlrausch de haute sensibilité et en général à la fréquence de 1 000 Hz. Les suspensions sont introduites dans une cellule de mesure de conductibilité du type classique placée dans un thermostat dont on fait varier la température entre 25 et 75°C. Les mesures sont effectuées de 2 en 2° toutes les 10 mn.

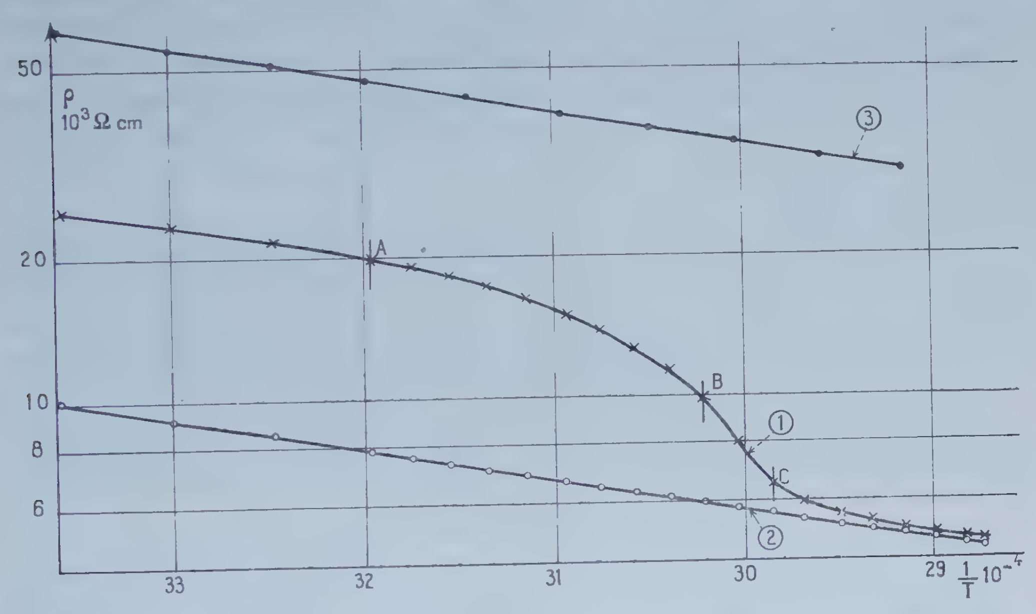
Nos recherches ont pour la plupart porté sur des cultures de B.C.G. en milieu liquide de Dubos au « tween 80 », âgées de deux semaines. Lorsqu'on effectue des mesures, dans les conditions définies ci-dessus, en opérant directement sur les cultures, les valeurs de ρ ne sont pas sensiblement influencées par la présence des bacilles : la résistivité trouvée (de l'ordre de 250 Ω.cm) demeure pratiquement celle du milieu, riche en ions. La méthode n'apporte de renseignements sur les germes que si la suspension est effectuée dans un liquide dont la résistivité soit assez élevée pour que leur présence puisse l'abaisser. A cette fin, on centrifuge 10 ml de culture, puis on lave le culot à trois reprises avec 10 ml d'eau distillée et l'on reprend par 3 ml d'un diluant approprié : eau distillée additionnée de « tween 80 » (0,20 ‰) ou de « triton WR 1339 » (0,25 ‰) pour obtenir une suspension à peu près homogène. La résistivité du diluant est voisine de 80 000 Ω.cm. Celle de nos suspensions est très inférieure à ce chiffre, mais dans les première heures, elle baisse continuellement. Aussi nos mesures ont-elles été effectuées au bout de 24 h. La résistance est alors sensiblement stabilisée et le nombre d'unités vivantes n'a pas varié : nous avons vérifié ce dernier point par des comptes de colonies.

A. Nous avons tout d'abord, dans l'étude des suspensions ainsi préparées, cherché à établir si la présence des germes intervenait directement. Il n'en est rien : la résistivité de la suspension d'une part, et celle du liquide surnageant après centrifugation d'autre part, sont à tout moment identiques. Ce que nous mesurons est la résistivité de la phase liquide. L'influence des bacilles sur les chiffres obtenus ne peut guère s'expliquer que par un apport d'ions en provenance des corps bacillaires. La technique que nous avons appliquée ne permet pas de connaître la résistivité du bacille lui-même,

comme il est possible d'y parvenir, sur des cellules vivantes de dimensions suffisantes ([2]).

B. Un point actuellement bien établi est l'abaissement de résistivité consécutif à la mort des cellules vivantes, constaté aussi bien par des mesures directes que par l'étude de suspensions bactériennes ([3]). Nous avons observé le même phénomène au cours de nos expériences, les premières, à notre connaissance, qui portent sur le genre Mycobacterium.

Pour tuer les germes, nous avons jusqu'ici eu recours exclusivement au chauffage (75°C pendant 1 h). A partir du moment où la suspension cesse de contenir des germes vivants, un chauffage plus poussé est sans effet sur le résultat. La résistivité de la suspension chauffée à 75°C correspond à celle des cendres qu'elle contient : nous l'avons vérifié après minéralisation.



C. Les renseignements de beaucoup les plus significatifs sont obtenus en suivant l'évolution de la résistivité des suspensions microbiennes quand la température passe de 25 à 75°C, dans les conditions précisées au début de la Note. Un échantillon de nos diluants soumis à ces conditions vérifie la loi de variation exponentielle de la conductibilité : log ρ varie linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue T. Ce qui permet de définir pour l'ensemble de l'intervalle considéré une énergie d'activation W suivant la loi $\log \rho = W/KT$ où K est la constante de Boltzmann. Les courbes reproduites sur la figure ont donc été tracées en portant en abscisse l'inverse de la température absolue $1/T$, en ordonnée le logarithme de ρ. La courbe 3 correspond aux mesures faites sur une solution aqueuse de triton. Les résultats obtenus sont les mêmes quand on monte de 25 à 75°C. et quand on redescend de 75 à 25°C. L'énergie d'activation est de 0,136 eV.

Il en va tout différemment lorsqu'on opère avec des suspensions concen-

trées de bacilles vivants. La courbe 1 exprime les résultats trouvés dans une expérience ainsi faite. Entre 25 et 40°C l'énergie d'activation est de 0,132 eV. Mais quand on dépasse 40°C (c'est-à-dire à partir du point A de la courbe) la baisse de résistivité s'accélère considérablement.

Le phénomène atteint son maximum entre 58 et 62°C (c'est-à-dire entre les points B et C). Il trouve une expression frappante dans l'augmentation de l'énergie d'activation, qui atteint alors 1,022 eV. Puis la variation de la résistivité avec la température est moins accentuée et au-delà de 70°C on retrouve la relation linéaire entre log ρ et $1/T$. L'énergie d'activation revient alors à une valeur (0,136 eV) très voisine de la valeur déterminée entre 25 et 40°C.

Si maintenant on fait baisser la température de 75 à 25°C on ne décèle plus de variation nette de l'énergie d'activation de la suspension. Et lorsque, toujours avec la même suspension, on élève à nouveau la température de 25 à 75°C, on retrouve une énergie d'activation de 0,138 eV (courbe 2) : la suspension de germes tués se comporte de la même manière, au regard des variations de température, que le diluant étudié seul. L'énergie d'activation est sensiblement égale dans les deux cas (alors que la résistivité est très différente).

Tout porte donc à croire que les variations considérables d'énergie d'activation, observées entre 40 et 70°C, avec les suspensions riches en bacilles vivants, correspondent à la chute de la barrière qui empêchait (sans doute au niveau de la membrane) le libre échange des ions entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule bactérienne. L'altération des bacilles qui se traduit ainsi est approximativement contemporaine de la « mort » des bacilles, plus exactement du moment où ils deviennent incapables de se multiplier sur le milieu de Loewenstein-Jensen.

En conclusion, il est possible de caractériser les suspensions de mycobactéries par les variations de leur résistivité électrique en fonction de la température. Cette méthode peut aider à suivre les échanges ioniques des bacilles et fournir des informations sur la quantité des germes vivants et sur leur sensibilité à la chaleur.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) H. P. SCHWAN, *Advances in Biological and Medical Physics*, New-York Academic Press, 5, 1957, p. 148.

(2) K. S. COLE et E. J. CURTIS, *Medical Physics*, 2, 1950, p. 82.

(3) M. ONISI, M. TAKAGAKI et T. KATO, *Yokohama Medical Bulletin*, 5, n° 3, 1954, p. 197.

(*Centre International de l'Enfance et Centre National de la Recherche Scientifique, Paris.*)

VIROLOGIE. — *Culture des cellules* in vitro *à la température centrale des animaux homéothermes et dans les zones hyperthermiques.* Note (*) de MM. **Charles Chany** et **Marc Thomas**, présentée par M. Pierre Lépine.

La culture de cellules provenant d'animaux homéothermes est optimale à la température correspondant à la température centrale de l'animal (T_c). La culture dans les zones hyperthermiques inhibe la multiplication des virus latents.

Partant du fait que la température centrale est une constante caractéristique de l'espèce chez les animaux homéothermes, on pouvait supposer que cette même constante caractériserait également les cellules, qui composent l'organisme dudit animal, cultivées *in vitro*. En ce cas, la température « normale » et optimale de la culture de cellules provenant de singes devrait être 39°, et la température de 37° habituellement utilisée devrait être considérée comme une zone d'hypothermie. Les expériences suivantes ont vérifié le bien-fondé de cette hypothèse :

1° La prise quotidienne de la température rectale matinale de douze singes *Macaca mulatta* pendant 4 jours, et de quatre singes de la même espèce pendant 18 jours, a montré que la température moyenne générale de ces singes est de $39°,1 \pm 1°,2$.

2° Les cellules de reins de singe sont cultivées dans un milieu d'hydrolysat de caséine additionné de 10 % de sérum de veau. Les tubes sont scellés et plongés dans un bain-marie agité et réglé, selon les expériences, aux températures de 37, 39, 41 et 42°. A des temps donnés, la numération des cellules est effectuée dans une cellule de Nageotte, en présence d'érythrosine à 1 ‰.

Seules les cellules vivantes sont comptées. Chaque point de la courbe de multiplication cellulaire représente la moyenne de cinq tubes de culture et deux écarts types au-dessous et en dessus de la moyenne.

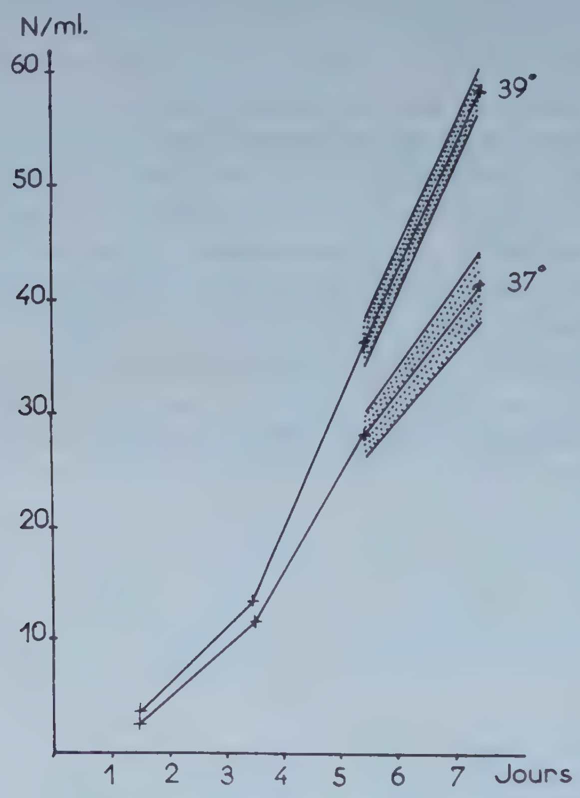
Tableau I.

Titre hémagglutinant du virus para influenzæ *type* 3.

Tubes n°.	Titre hémagglutinant du virus sur cellules poussées à 37°.	Titre hémagglutinant du virus sur cellules poussées à 39-41°.
1	20	80
2	0	80
3	0	>320
4	0	>320
5	10	>320
6	40	>330
7	40	>320
8	80	320

L'analyse des courbes montre que, malgré le faible nombre de divisions cellulaires observées, le rendement est maximal à 39° d'une façon significative (*fig.* 1). Le rendement comparatif à 37° et à 41° ne montre pas une différence significative.

Inhibition des virus latents dans les zones hyperthermiques. — Il est connu que les cultures de reins de singe contiennent presque constamment des virus latents (tel que le virus spumeux) gênant considérablement la culture



Courbes de multiplication de cellules de rein de singes fraîchement trypsinées aux températures de 37 et 39°C. Nombre des cellules par millilitre (en milliers).

des virus par leurs propriétés interférentes. D'autre part, les travaux de Kassanis [1], Enders et Pearson [2], Lwoff et Lwoff [3], et de Lwoff, Tournier et Carteaud [4], ont montré que la multiplication de la plupart des virus végétaux ou animaux est inhibée dans les zones hyperthermiques. Les cellules de reins de singe poussant entre 39 et 41° ne contiennent effectivement pas de virus latents dans les 24 séries d'expériences effectuées dans ce laboratoire. L'inhibition des virus latents peut être démontrée en infectant les cellules poussées à 37 et à 41° par un virus hémagglutiant tel que le myxovirus para-influenza type 3. Ces deux cultures ainsi infectées sont incubées pendant 4 jours à 37°. Le virus produit alors un titre hémagglutinant relativement élevé, de façon régulière sur tous les tubes de reins de singe poussés à 41° alors que le rendement est faible et surtout très

irrégulier d'un tube à l'autre sur les cellules poussées à 37° (tableau I). Ainsi à 41°, l'action interférente des virus latents semble être éliminée.

Conclusion. — La température optimale de culture des cellules de reins de singe coïncide avec la température centrale de l'animal. La culture à $T_c + 2°$ correspond à une zone inhibant la multiplication de la plupart des virus latents. Outre leur intérêt théorique, ces notions présentent un intérêt pratique certain pour la préparation et le contrôle des vaccins ou de l'interféron.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) B. Kassanis, *Adv. Virus. Res.*, 4, 1957, p. 221-241.
(2) J. F. Enders et H. E. Pearson, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 48, 1941, p. 143-146.
(3) A. Lwoff et M. Lwoff, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 190.
(4) A. Lwoff, P. Tournier et J.-P. Carteaud, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1876.

(*Laboratoire des Virus, Hôpital Saint-Vincent-de-Paul
et Service des Virus, Institut Pasteur.*)

SÉROLOGIE. — *Activité des substances à faible poids moléculaire dans les réactions antigène-anticorps* in vivo *et* in vitro [1]. Note [*] de M. **Zoltan Ovary**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

La α-ε-DNPLysine, haptène de faible poids moléculaire contenant deux groupes DNP par molécule est capable de déclencher la réaction de PCA chez le Cobaye avec l'anticorps de lapin, mais pas avec ceux du cobaye. Le même haptène ne précipite pas les anticorps de lapin mais est capable d'inhiber leur précipitation par DNP couplé à une protéine.

Il a été montré que des substances hapténiques non agrégées possédant un seul déterminant antigénique ne peuvent pas provoquer l'anaphylaxie cutanée passive (PCA). De plus ces « haptènes monovalents » peuvent empêcher l'action « d'antigènes complets » de haut poids moléculaire, possédant plusieurs groupements antigéniques, injectés après l'administration des « haptènes monovalents » [2].

Il est connu depuis longtemps que les « haptènes monovalents » ne sont pas capables, non plus, de précipiter les anticorps, mais au contraire sont capables d'empêcher leur précipitation par l'antigène complet : il en a été conclu que seulement les substances possédant plus de deux groupements antigéniques sont capables de donner une réaction de précipitation.

On a observé aussi, qu'il existe une certaine relation inverse entre le poids moléculaire et la quantité d'antigène nécessaire pour déclencher la réaction de PCA [3]. Il a donc été intéressant d'étudier le comportement des substances à faible poids moléculaire possédant deux déterminants antigéniques par molécule.

Les expériences actuelles ont été réalisées avec des anticorps obtenus chez le Lapin après immunisation avec du dinitrophénol (DNP) couplé à de la γ-globuline bovine (DNPBGG) ou bien avec du DNP couplé à de la sérum-albumine bovine (DNPBSA) et chez des cobayes après immunisation avec DNPBSA.

Comme antigène on a utilisé le DNPBSA, DNPBGG, le DNP couplé à de l'albumine de cobaye (DNPGPA) ou à du fibribogène (DNPFibr). Les substances de faible poids moléculaires ont été le chlorhydrate d'ε-DNPLysine (ε-DNPL, P. M. 348) et l'α-ε-DNPLysine (α-ε-DNPL, P. M. 478). Le déterminant antigénique est le groupe DNP, ε-DNPL possède seulement un tel groupe sur la molécule alors que α-ε-DNPL en possède 2.

Les réactions de PCA ont été toujours déclenchées au moyen de DNP couplé à une molécule de protéine différente de celle qui a été utilisée pour l'immunisation. Par exemple quand on utilisait un sérum anti-DNPBGG la réaction a été déclenchée par DNPBSA, DNPGPA ou DNPFibr.

Conformément aux résultats déjà obtenus avec d'autres systèmes [2] l'haptène monovalent ε-DNPL ne peut pas provoquer la réaction de PCA

chez le Cobaye, mais elle peut l'inhiber. Par contre, α-ε-DNPL provoque la réaction de PCA avec l'anticorps de lapin (5 μg de α-ε-DNPL provoque déjà une forte réaction avec 0,01 μg d'azote d'anticorps antiDNPBSA ou antiDNPBGG). Ces réactions sont inhibées comme celles des autres antigènes par ε-DNPL (30 μg de ε-DNPL inhibent complètement les fortes réactions déclenchées chez les témoins avec 5 μg α-ε-DNPL).

Toutefois d'aussi fortes quantités que 30 μg de cette substance ne provoquent pas de réaction même avec 1,3 μg d'anticorps des neuf sérums de cobaye essayés. Ces mêmes sérums de cobaye réagissent pourtant très bien avec DNPBGG ou DNPGPA : 0,03 μg d'azote d'anticorps donnent alors de très fortes réactions de PCA.

On a constaté que l'haptène monovalent ε-DNPL incorporé dans la gélose d'une boîte d'Ouchterlony inhibe comme prévu la formation de lignes de précipité spécifique entre les sérums antiDNP et le DNP couplé à une protéine hétérologue. Par exemple antiDNPBGG ne donne pas de précipité avec DNPBSA si l'on ajoute plus de 250 μg de ε-DNPL à 10 ml de gélose.

Bien que α-ε-DNPL soit capable de provoquer de bonnes réactions de PCA avec des anticorps de lapin il ne donne avec ceux-ci aucune ligne visible en boîte d'Ouchterlony. Par contre, il est un bon inhibiteur, comme l'haptène monovalent.

(*) Séance du 3 juillet 1961.

(1) Département de Pathologie de « New York University » [New York City Health Research Council Investigator. Ce travail a été aidé partiellement par le « New York City Health Research Council : Contract I-140 » et par une subvention E-3075 de « United States Public Health Research Service (National Institute of Allergy and Infectious Diseases) ».]

(2) Z. Ovary et F. Karush, *J. Immunology*, 84, 1960, p. 409.

(3) S. Leskowitz et Z. Ovary, *Immunology*, 1961 (sous presse).

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action inhibitrice des cellules irradiées sur la greffe des cellules actives dans la tumeur* T 8 *de Guérin.* Note (*) de MM. **Jean Jacquet**, **Pierre Jacob**, **Séverin Abbatucci** et **Georges Letourneur**, présentée par M. Gaston Ramon.

En 1934, P. et M. Guérin [1] isolèrent, de l'utérus d'une ratte, un épithélioma atypique (T 8) qui s'avéra immédiatement et constamment greffable en série avec un grand succès (90 % environ). Mme Hinglais-Guillot, Rivière et Bernhard [2] y montrèrent, récemment, la présence de particules qui, au microscope électronique, ont la morphologie d'un ultravirus.

Sur 220 rats de souche Wistar greffés en vue d'y suivre toute l'évolution du cancer, le pourcentage de nos réussites a été de 88,6 %. Les sujets qui ne se cancérisent pas, n'ont échappé à l'affection que par une cause fortuite; aucune immunité naturelle, en particulier, n'est entrée en jeu : 45 rats, greffés sans résultat une première fois, ont été sensibles à 89,8 %, proportion très voisine de celle des animaux neufs, à une deuxième tentative.

Dans tous les cas où les rats n'ont pas été traités, l'évolution a été remarquablement constante : un petit néoplasme palpable est aperçu du 8e au 12e jour; il atteint rapidement un développement considérable (il finira par peser en *moyenne* une quarantaine de grammes quand le porteur succombera); des métastases ganglionnaires plus ou moins nombreuses et volumineuses apparaissent du 15e au 20e jour; puis l'amaigrissement progressif aboutit à la mort, en 30 à 60 jours (plus grande fréquence : 35-40 jours).

Ayant ainsi fixé, dans les conditions de notre laboratoire, l'effet des cellules cancéreuses actives sur les animaux dont nous disposons, nous avons, dans un deuxième temps, cherché à obtenir des cellules cancéreuses inhibées par les rayons X. Un lot de 17 rats, dont la tumeur primitive était suffisamment grande, a reçu, par radiothérapie de contact à 60 kV, une dose de 4 800 r en 10 jours. Constamment, nous obtînmes une régression extrêmement nette (poids moyen au moment de la mort : 2 g), voire la disparition de la tumeur principale. Si l'hypertrophie ganglionnaire régionale a débuté quand on commence l'irradiation, on n'arrête pas, cependant, l'installation et la croissance des métastases qui continuent d'une façon indépendante. La guérison apparente, et encore dans 24 % des cas seulement, n'a été obtenue qu'en traitant précocement des néoplasmes de faible volume non accompagnés de réactions hypertrophiques ganglionnaires. La longévité *moyenne*, après la greffe, des animaux ainsi traités, s'allongeait à 52 jours.

Cette méthode, cependant, ne s'avérant pas pratique pour aboutir à une recherche immunologique, mais montrant déjà la radiosensibilité de l'épithélioma T 8, nous avons procédé à divers essais de stérilisation par rayons X, cette fois *in vitro* et établi que la dose léthale minimale des greffons cancéreux est de 5 000 r. 50 rats ont reçus sous la peau des fragments ainsi traités : aucun animal n'a fait la moindre lésion. L'inactivation est donc certaine. Là encore, aucune immunité ne semble être apparue ensuite : 11 rats sur 12 ont répondu positivement à l'implantation sous-cutanée ultérieure d'un greffon normal, et quel que soit le délai écoulé entre les deux interventions.

Très différente a été, enfin, l'utilisation que nous avons faite dans un troisième temps, en greffe simultanée, d'un mélange, aussi homogène que possible, mais en proportions variables, de cellules cancéreuses et de cellules irradiées. Le tableau joint résume nos résultats.

Nature du lot de rats.	Nombre d'animaux du lot.	Nombre de cancers obtenus.	Pourcentage d'apparition des cancers.	Temps de survie *moyen*, en jours, des animaux cancéreux.	Observations.
I. Rats greffés uniquement avec des greffons préalablement irradiés *in vitro* à 5 000 r............	30	0	0	Tous les rats restent vivants et sont indemnes	Lot témoin de l'inactivation totale du tissu cancéreux
II. Rats greffés uniquement avec des tissus cancéreux non irradiés...	29	26	90	38	Lot témoin de l'épithélioma de Guérin normal
III. Rats greffés avec le mélange d'un greffon irradié à 5000 r pour deux greffons non irradiés.........	28	20	71	37	–
IV. Rats greffés avec un mélange en parties égales de tissu cancéreux préalablement irradié et de tissu néoplasique normal.....	30	16	53	45	–
V. Rats greffés avec un mélange de deux fragments de cellules irradiées auparavant et un de cellules cancéreuses actives...	30	10	33	49	–

Il apparaît ainsi une inhibition certaine exercée par les cellules récemment irradiées sur les cellules cancéreuses viables, au point que la fréquence des épithéliomas obtenus est proportionnelle à la quantité *relative* d'inoculum actif placé sous la peau. De plus, même quand la tumeur est créée, il y a encore une petite inactivation, qui se traduit par un temps d'évolution d'autant plus long, *en moyenne*, qu'on a introduit davantage de cellules inactivées en affrontement avec les cellules néoplasiques normales.

L'action ainsi mise en évidence soulève de nombreux problèmes biologiques quant à son mécanisme et peut être étendue à l'explication de certains effets de la radiothérapie.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) P. et M. Guérin, *Bull. Cancer*, 23, 1934, p. 632-647.

(2) Mme N. Hinglais-Guillot, N. Rivière et W. Bernhard, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1589.

CANCÉROLOGIE. — *Recherches sur la fixation des hydrocarbures polybenzéniques du type benzo-3.4 pyrène par les micro-organismes et leur rôles comme vecteur des substances cancérogènes.* Note (*) de M. **Lucien Mallet** et Mme **Marguerite Héros**, présentée par M. Léon Binet.

La recherche du mode d'introduction des hydrocarbures cancérogènes dans l'intimité des tissus humains a suggéré aux auteurs que les micro-organismes pouvaient dans certains cas être le support de ces substances. Ils montrent que les bacilles alcoolo-acido résistants par leur constitution cireuse retiennent particulièrement le benzo-3.4 pyrène.

Au cours de nos recherches sur le mécanisme de propagation des hydrocarbures polybenzéniques dans les organes humains nous sommes parvenus à déceler la présence du benzo-3.4 pyrène caractérisé par son spectre dans divers viscères.

L'augmentation de la fréquence des cas de cancers pulmonaires et bronchiques au cours des dernières décades nous a suggéré que les bactéries et virus pouvaient aussi être des facteurs favorisants jouant le rôle de vecteurs de l'hydrocarbure cancérogène et tenant au milieu humain.

Nous avons porté notre attention sur les bacilles atmosphériques et plus spécialement les bacilles alcoolo-acido résistants. Ces bactéries présentent, comme on le sait, une enveloppe lipidique (du type des cires, [1]). Cette gaine cireuse renfermant des esters de l'acide palmitique, de l'acide mycolique et d'autres acides gras lourds, il apparaissait que le benzo-3.4 pyrène, substance liposoluble, pourrait être fixé par cette enveloppe, de la même manière qu'il le serait par la cire d'abeilles dont le constituant principal est le palmitate de Melissyle. La présence également dans cette gaine, d'acides aminés pouvait faire supposer que le benzo-3.4 pyrène se fixait sur ceux-ci, comme il se fixe sur les protéines par un processus de métabolisme, soit par adsorption, soit par combinaison chimique. Dans le but de vérifier ces hypothèses nous avons pris comme matériel d'expérience type, des corps bacillaires lavés à l'eau et lyophilisés de B. C. G. Nous avons procédé de la façon suivante : une certaine quantité de culture de B. C. G. rigoureusement pure a été mise au contact d'une solution très diluée de benzo-3.4 pyrène dans l'éther de pétrole; la même opération a été effectuée sur la même quantité relative de cire d'abeilles d'une part et, d'autre part, de paraffine. Après évaporation complète du solvant et après s'être assuré à la lumière de Wood de l'absence de toute émission de fluorescence verte dénotant la présence de benzo-3.4 pyrène cristallisé, on a procédé par réflexion à l'examen du spectre violet de fluorescence de ces produits au moyen d'un spectromètre enregistreur.

Dans les spectres obtenus on peut constater que par rapport à la solution de benzo-3.4 pyrène dans la paraffine, les spectres de fluorescence du

benzopyrène dans la cire d'abeilles et dans le B. C. G. présentent un décalage vers les grandes longueurs d'onde ainsi qu'une légère diminution de structure fine.

Maximums de fluorescence.

Paraffine + B. P.	4 045 Å	4 100 Å	4 200 Å	4 275 Å	4 545 Å
B. C. G. + B. P.	Très légèrement décalé vers les grandes longueurs d'ondes	4 120	Estompée	4 292	4 558
Décalage par rapport à B. P. dans paraffine	quelques Å	20	–	17	13
Cire d'abeilles + B. P.	id.	4 120	id.	4 300	4 564
Décalage par rapport à B. P. dans paraffine	quelques Å	20	–	25	19

Ces écarts sont donc du même ordre de grandeur et, en outre, sont comparables à celui qu'on trouve entre les solutions du benzo-3.4 pyrène dans l'éther de pétrole et dans le benzène.

Maximums de fluorescence.

Éther de pétrole + B. P.	4 040 Å	4 095 Å	4 270 Å	4 540 Å
Benzène + B. P.	4 052	décalé et très estompé	4 300	4 578
Décalage par rapport à B. P. dans éther de pétrole	12	–	30	38

Par contre, si l'on compare les courbes de fluorescence de la solution dans la paraffine à celle du benzo-3.4 pyrène adsorbé sur la peau humaine, on constate un décalage un peu plus important ainsi que la disparition complète de la structure fine.

Maximums de fluorescence.

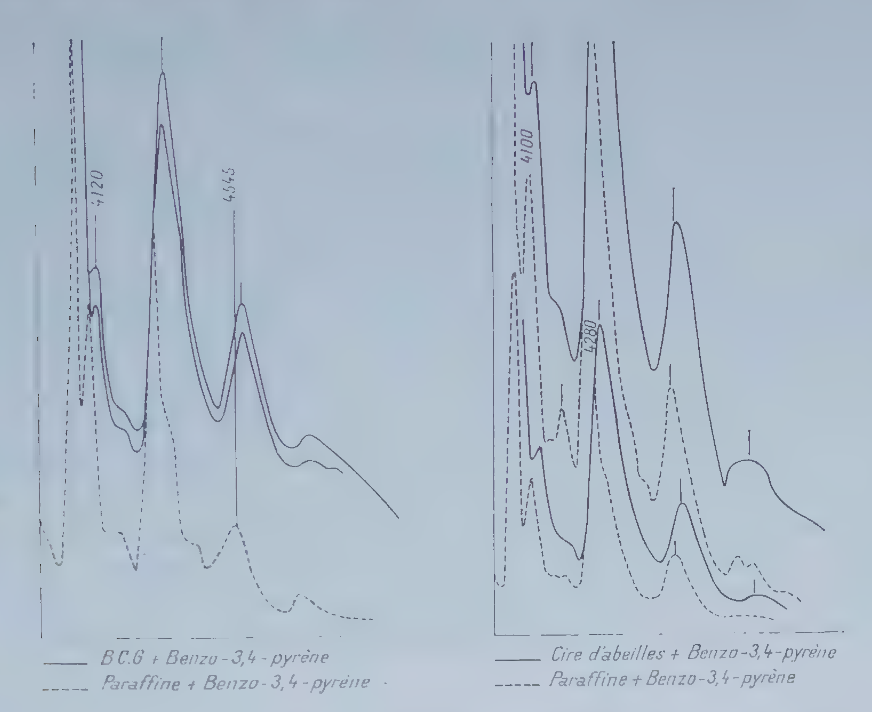
Paraffine + B. P.	4 045 Å	4 100 Å	4 200 Å	4 275 Å	4 545 Å
Peau + B. P.	4 078	Absence	Absence	4 320	4 590
Décalage par rapport à la paraffine	33	–	–	45	45

Si dans la paraffine comme dans l'éther de pétrole, le spectre de fluorescence dénote, par sa structure fine, un état presque libre de la molécule, dans la cire d'abeilles ainsi que dans le B. C. G. nous constatons un léger décalage ainsi qu'une légère diminution de la finesse qui montrent une association avec les molécules plus ou moins polaires du milieu qui le renferment.

Lorsqu'il s'agit d'une adsorption *sur la peau*, nous constatons un décalage plus important et une forte diminution de finesse, ce qui peut dénoter une diminution des libertés de mouvement des molécules par le fait d'une adsorption.

Pour le B. C. G. les déplacements et la diminution de finesse équivalent à une entrave aux libertés de mouvements, correspondant à une association comme dans la cire d'abeilles ou le benzène.

Sur du B. C. G. auquel a été incorporé du benzo-3.4 pyrène selon la technique décrite, il a été effectué des épuisements par l'éther de pétrole et l'alcool à chaud afin de déterminer la faculté de rétention de l'hydrocarbure par les corps cireux : au bout du dixième épuisement, la solution



présentait encore le spectre du benzo-3.4 pyrène, ce qui montre que ce corps est plus soluble dans les constituants du B. C. G. que dans l'éther de pétrole ou l'alcool.

L'hypothèse de la formation d'un métabolite protéique en plus de l'association moléculaire, peut également se poser mais ceci fera l'objet d'une publication ultérieure.

Ces recherches permettent de supposer que les bacilles alcoolo-acido résistants mêlés aux poussières microscopiques, en particulier à celles de la suie, peuvent contribuer à faire pénétrer, dans l'intimité des tissus, des hydrocarbures cancérogènes.

D'autres micro-organismes, ayant une affinité spéciale pour le benzo-3.4 pyrène pourraient jouer un rôle de transport des substances cancérogènes.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) MM. J. Bretey et J. Augier nous ont fourni les corps bacillaires nécessaires à ce travail.

(*Institut de Médecine légale*
et *Laboratoire Municipal de la Préfecture de Police.*)

CANCÉROLOGIE. — *Incidence des leucémies lymphoïdes après irradiation de souriceaux.* Note (*) de MM. **Geores Rudali** et **Jean Reverdy**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Si l'on irradie, à partir de 40 jours, des souris C 57 BL ou (C 57 BL × AkR)F_1, avec cinq doses successives de 125 r à une semaine d'intervalle, on provoque des leucémies dans 33 et 63 % des cas respectivement. Si l'on effectue ces irradiations dès la naissance, les fréquences des leucémies sont alors de 76 et 92 %.

La sensibilité des souris C 57 BL pour les radioleucémies est aujourd'hui bien connue. Si l'on irradie ces animaux à partir de l'âge de quatre à sept semaines avec des doses de 300 à 950 r en plusieurs fractions, on provoque dans un grand nombre de cas des leucémies (en général lymphoïdes et à point de départ thymique) dont les fréquences et les latences varient en fonction de la dose et de son étalement ([1]). Dans les différentes expériences de Kaplan et de ses collaborateurs ([2]), ([3]), ([4]), ([5]) les fréquences varient de 13 à 98 % selon la technique d'irradiation.

Ces travaux ayant montré que 650 r environ sont fortement leucémigènes pour les souris C 57 BL, nous avons choisi pour nos expériences une telle dose, pour établir une différence de sensibilité de ces souris et de certains de leurs hybrides envers l'action leucémigène des rayons X, en fonction de leur âge. Il est à noter à ce propos qu'Upton et coll. ([6]) viennent de signaler que le taux des leucémies, chez les souris RF irradiées avec une dose unique de rayons X (100, 200 ou 300 r), varie selon l'âge au moment du traitement.

Expérience n° 1. — Environ 400 souriceaux C 57 BL âgés d'un jour reçurent à partir de ce jour, une fois par semaine, une irradiation de 125 r, jusqu'à la dose totale de 625 r (appareil de 250 kV, 12 mA, filtres de 2 mm d'aluminium, et de 0,3 mm de cuivre, distance de l'anticathode 82 cm, débit de 25 r/mn). Peu après la dernière séance d'irradiation, c'est-à-dire à l'âge de cinq semaines, les survivants furent enlevés à leurs parents, séparés selon les sexes à raison de six souris par cage et gardés en observation jusqu'à leur mort. Hammond et coll. ([7]) et Mewissen ([8]) ayant montré que la streptomycine *per os* diminue la mortalité initiale, nous avons administré aux animaux, en guise de boisson, une solution à 0,1 ‰ de cet antibiotique pendant quelques semaines. En outre, 91 souris C 57 BL mâles et femelles furent irradiées selon la même technique, mais à partir de six semaines et reçurent également l'antibiotique. Cinquante animaux de la même lignée n'ayant subi aucun traitement furent gardés comme témoins.

Malgré l'administration de la streptomycine, la mortalité précoce fut très importante, surtout dans le lot irradié dès la naissance, puisque 21 souris seulement vécurent plus de 150 jours. De même, parmi les souris irradiées

à partir de l'âge de six semaines, 39 seulement vécurent plus de six mois, âge d'apparition des premières leucémies. Dans le groupe des non irradiés, 48 vécurent 180 jours au moins.

Les résultats de cette expérience sont résumés dans le tableau I qui montre que les irradiations entreprises dès la naissance favorisent notablement l'apparition des leucémies chez les souris C 57 BL.

TABLEAU I.

Leucémogenèse chez des souris C 57 BL *ayant reçu* 625 r.

Traitements.	Nombre.	Nombre de leucoses.	Leucoses (%).	Survie de leucémies (jours).	Survie depuis la 1re irradiation.
Irradiés depuis la naissance......	21	16	76	189	189
Irradiés à partir de 42 jours......	39	13	33	251	201
Non irradiés..................	48	–	–	–	–

Expérience n° 2. — Afin de confirmer ces résultats, on a entrepris une autre expérience dans des conditions techniques identiques à celles de la précédente. Toutefois, à la place de souris C 57 BL on irradia des hybrides (C 57 BL × AkR)F_1 chez lesquelles les leucoses spontanées sont relativement rares (10 % environ).

TABLEAU II.

Leucémogenèse chez des souris (C 57 BL × AkR) F_1 *ayant reçu* 635 r.

Traitements.	Nombre.	Nombre de leucoses.	Leucoses (%).	Survie de leucémies (jours).	Survie depuis la 1re irradiation.
Irradiés depuis la naissance.....	25	23	92	175	175
Irradiés à partir de 42 jours.....	35	22	63	215	181
Non irradiés.................	106	12	11	600	–

Les résultats de cette expérience, figurant dans le tableau II, confirment ceux obtenus avec les souris C 57 BL : l'irradiation dès la naissance augmente la fréquence, sans modifier sensiblement la latence moyenne.

Ces deux expériences ont ainsi fourni des résultats concordants, démontrant la forte sensibilité du souriceau par rapport à l'adulte envers l'action leucémigène des rayons X. Il convient de rappeler à ce sujet que des recherches statistiques faites pour l'espèce humaine par Stewart et coll. (9) montrèrent que l'irradiation du fœtus *in utero* prédispose les futurs enfants à la leucémie.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) H. S. KAPLAN et M. B. BROWN, *J. Nat. Cancer Inst.*, 13, 1952, p. 185.

(2) H. S. KAPLAN, *Cancer Research*, 10, 1950, p. 228.

(3) H. S. KAPLAN, *J. Nat. Cancer Inst.*, 11, 1951, p. 83.

(4) H. S. KAPLAN et M. B. BROWN, *Cancer Research*, 11, 1951, p. 700.

(5) M. LIEBERMAN et H. S. KAPLAN, *Science*, 130, 1959, p. 387.

(6) A. C. UPTON, T. T. ODELL Jr. et E. P. SNIFFEN, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 104, 1960, p. 769.

(7) C. W. Hammond, H. H. Vogel, J. W. Clark, D. B. Cooper et C. P. Miller, *Radiations Res.*, 2, 1955, p. 354.

(8) D. J. Mewissen, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 366.

(9) A. Stewart, J. Webb, D. Giles et D. Hewitt, *Lancet*, 271, 1956, p. 447.

(*Laboratoire de Génétique de la Fondation Curie et de l'Institut du Radium.*)

CANCÉROLOGIE. — *Relation entre le pouvoir cancérogène des molécules conjuguées et leur effet inhibiteur eu égard à leur fixation sur les protéines cellulaires.* Note (*) de Mme **Pascaline Daudel**, M. **Giorgio Prodi**, Mlles **Aline Fabel** et **Marie-Claire Morniche**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Une expérimentation réalisée sur 15 exemples semble montrer que le pouvoir inhibiteur d'une molécule conjuguée, par rapport à la fixation sur les protéines cellulaires d'une autre molécule conjuguée, est une fonction croissante du pouvoir cancérogène de la première.

Introduction. — Dans un premier travail (1), nous avions montré qu'une préapplication de 3.4-benzopyrène inhibe très fortement la fixation du 1.2-3.4-dibenzanthracène sur les protéines cellulaires. En rapprochant ce résultat de données obtenues par Heidelberger (2) dans des expériences du même type, nous avions été conduits à penser que l'effet inhibiteur d'une molécule conjuguée pourrait être une fonction croissante du pouvoir cancérogène.

Afin de voir s'il en est bien ainsi, nous avons effectué une nouvelle série d'expériences d'inhibition.

Description et résultats des expériences. — A part quelques modifications que nous allons signaler, nous avons suivi le mode opératoire décrit dans la Note précitée.

Tableau I.

Substance utilisée pour effectuer la préapplication.	Taux de fixation en pour-cent évalué par rapport à un témoin n'ayant pas subi de préapplication.			
	1.2-3.4-DBA (*).	1.2-5.6-DBA (**).	3.4-BP (***).	9.10-DMBA (***).
1.2-3.4-DBA (*)........	72	99 (H)	200	143
Anthanthrène (*).........	70	–	128	–
2.10-M. 7.8-BAc (**)....	58	–	–	–
1.2-5.6-DBA (**)........	–	106 (H)	–	–
3.4-BP (***).............	47	–	100	54
9.10-DMBA (***).........	21	14	20	10

Signification des abréviations : DBA, dibenzanthracène; BP, benzopyrène; DMBA, diméthyl-1.2 benzanthracène; BAc, benzacridine.

(*) Corps non cancérogène.

(**) Corps moyennement cancérogène.

(***) Corps très cancérogène.

(H) Correspond à des résultats signalés par Heidelberger, *voir* (1).

Dans cette série d'expériences, nous avons extrait de la peau des animaux traités, non pas les protéines insolubles et protéines solubles comme précédemment, mais les protéines totales. Nous avons en effet été amenés à employer une méthode qui ne nous permet plus de séparer les protéines solubles et insolubles, mais évite une fixation *post mortem* parasite de la substance radioactive (3). La proportion des protéines solubles par rapport aux protéines insolubles étant faible, nous avons jugé qu'on ne faisait

pas une très grande erreur en comparant les résultats récents, obtenus avec les protéines totales, à ceux obtenus antérieurement sur les protéines insolubles.

La tableau I résume les résultats obtenus.

Conclusion. — On voit nettement que, quel que soit le corps dont on étudie la fixation, celle-ci est d'autant plus faible que les préapplications sont faites avec un corps plus cancérogène. C'est-à-dire que le *pouvoir inhibiteur d'un corps cancérogène au cours de la fixation sur les protéines cellulaires d'un autre hydrocarbure varie dans le même sens que son pouvoir cancérogène.*

On notera que la préapplication de certaines substances (comme le 1.2-3.4-dibenzanthracène et l'anthanthrène) favorisent une fixation ultérieure au lieu de l'inhiber.

Le 3.4-benzopyrène marqué par du radiocarbone a été préparé par M. Pichat à Saclay [4], l'anthanthrène non radioactif par Mme Lamy de l'Institut de Chimie des substances naturelles.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

[1] P. Daudel, G. Prodi et B. Chenon, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3238.

[2] C. Heidelberger et M. Moldenhauer, *Cancer Research*, 16, 1956, p. 442.

[3] P. Daudel, F. Nectoux et G. Prodi, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1049.

[4] L. Pichat et J. Clément, Résultats à paraître.

La séance est levée à 15 h 45 m.

L. B.

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 5 juin 1961.)

Note présentée le même jour, de M. *Emmanuel Fauré-Fremiet*, Remarques sur la morphologie comparée et la systématique des *Ciliata Hypotrichida* :

Page 3518, 15e ligne, *au lieu de* VI, V, IV, IIII, I, I, *lire* VI, V, IV, III, II, I.
» » 30e ligne, *au lieu de* 2, 2, 2, 2, 2, 1, *lire* 2, 2, 2, 2, 3, 1.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juin 1961.

(*Suite.*)

Recherches sur l'analyse indéterminée et l'arithmétique de Diophante, par Édouard Lucas. Préface de Jean Itard. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1961; 1 vol. 25 cm.

Physiologie végétale, par R. Bastin. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1961; 1 vol. 25 cm.

Œuvres complètes de Bernard Palissy avec des *notes et une notice historique*, par Paul-Antoine Cap. Nouveau tirage augmenté d'un Avant-propos de Jean Orcel. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1961, 1 vol. 18 cm.

Quelques aperçus sur la paléontologie évolutive en France avant Darwin, par Franck Bourdier. Extrait du *Bulletin de la Société géologique de France*, 7e série, Tome I, 1959; 1 extrait 27 cm.

République du Cameroun. Carte géologique de reconnaissance au 1/500 000e. Levés effectués de 1952 à 1953. *Notice explicative sur la feuille Garoua-Ouest*, par P. Koch. Paris, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Contribuição para o conhecimento das Cucurbitaceæ *da Guiné Portuguesa*, par Rosette Fernandes et Abilio Fernandes. *Sobre a identificação de* Matthiola caboverdeana *A. Chev.*, par Rosette Fernandes. Separata de *Garcia de Orta*, vol. 7. n° 4, 1959; 2 fasc. 25,5 cm.

IVe réunion plénière de l'Association pour l'étude taxonomique de la flore d'Afrique tropicale, par Abilio Fernandes, in *Taxon* 9 (9) : p. 264-265, 1960; 1 feuille 24,5 cm.

Contribution to the Knowledge of the Melastomataceæ *of Uganda, Kenya and Tanganyika*, by Abilio Fernandes and Rosette Fernandes. *Melastomataceæ Africanæ Novæ vel minus cognitæ-IV*, par Abilio et Rosette Fernandes. Extraits de *Boletim da Sociedade Broteriana*, Vol. XXXIV (2 *a* série), 1960; 2 fasc. 23 cm.

Contribution to the Knowledge of the Melastomatoideæ of the Federation of Rhodesia and Nyasaland, by Abilio Fernandes and Rosette Fernandes. Separate from *Kirkia*, vol. I, 1961. Salisbury, Federal Department of Printing and Stationery; 1 fasc. 24 cm.

Rezolvarea numericà a sistemelor de ecuatii Liniaré, de Jankó Béla. Bucuresti. Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

Contributii la studiul capacitatii portante a fundatiilor, de Eugen Zaharescu, Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

(*A suivre.*)